Doina Humelnicu

INTRODUCERE ÎN CHIMIE ANORGANICĂ

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III 266.448

EDITURA UNIVERSITĂȚII „ALEXANDRU IOAN CUZA" IAȘI

BIBL. CENTR. UNIV.
„M. EMINESCU" IAŞI
III 266.448

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Doina Humelnicu

278840

INTRODUCERE
ÎN
CHIMIE ANORGANICĂ

ACU

035259
B.C.U. - IASI

EDITURA UNIVERSITĂȚII „ALEXANDRU IOAN CUZA"
IAȘI – 2002

BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Referenţi: **Prof. dr. ALEXANDRU CECAL**
Prof. dr. IOAN ROŞCA

Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale a României
HUMELNICU, DOINA
Introducere în chimie anorganică / Doina Humelnicu. - Iaşi : Editura Universităţii "Al. I. Cuza", 2002
p. ; cm.
Bibliogr.
ISBN 973-8243-35-1

546

Redactor. MARIANA PRICOP
Coperta: ALEXANDRU CVASNÂI

ISBN 973-8243-35-1

© Editura Universităţii „Alexandru Ioan Cuza", 2002
6600 – Iaşi, str. Păcurari nr. 9, tel./fax (032) 11 49 47

TIPARUL EXECUTAT LA
IMPRIMERIA EDITURII UNIVERSITĂŢII
„ALEXANDRU IOAN CUZA" DIN IAŞI
6600 – Iaşi, Păcurari 9, tel./fax (032) 114 947

Format: 70×100/16
Coli tipo: 13
Apărut: 2002
Comanda: 1297

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

08. APR. 2002

CUPRINS

INTRODUCERE 7
I. STRUCTURA ATOMULUI 8
I.1 Introducere 8
I.2 Experimente premergătoare descoperirii structurii atomului 9
I.2.1 Sarcina electrică elementară 9
I.2.2 Descărcările electrice în gaze 11
I.2.3 Ioni pozitivi în gaze 12
I.2.4 Radioactivitatea naturală 13
I.2.5 Efectul fotoelectric 15
I.2.6 Experiențele lui Rutherford asupra împrăștierii razelor α pe foițe metalice subțiri 16
I.3 Modele atomice 17
I.3.1 Modelul atomic al lui J. J. Thomson 17
I.3.2 Modelul planetar al atomului (Rutherford) 18
I.3.3 Modelul atomic al lui Bohr 19
I.3.3.1 Spectre atomice. Spectrul hidrogenului 24
I.3.4 Modelul atomic al lui Sommerfeld 26
I.4 Teoria mecanic–cuantică a atomilor 32
I.4.1 Principiul de incertitudine al lui Heisenberg 33
I.4.2 Ecuația lui Schrödinger. Orbitali atomici 35
Orbitalii de tip d 46
Orbitalii de tip f 47
I.5 Repartizarea electronilor în învelișul electronic 50
I.6 Nucleul atomic 54
I.6.1 Structura și caracteristicile de bază ale nucleului atomic 54
I.6.2 Forțele nucleare. Stabilitatea nucleului 58
I.6.3 Modele nucleare 62
I.6.4 Utilizarea izotopilor radioactivi 64
II. SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR. LEGEA PERIODICITĂȚII 66
II.1 Scurt istoric 66
II.2 Proprietățile periodice și neperiodice ale elementelor 72
II.2.1 Proprietățile periodice 73
II.2.1.1 Volumul și raza atomică 73
II.2.1.2 Raza ionică 75

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

II.2.1.3 Densitatea 76
II.2.1.4 Densitatea electronică medie 78
II.2.1.5 Energia de ionizare 78
II.2.1.6 Afinitatea pentru electroni. Electronegativitatea 81
II.2.1.7 Numărul (starea) de oxidare 84
II.2.1.8 Potenţialele standard de oxidoreducere 85
II.2.1.9 Puterea de polarizare 87
II.2.1.10 Punctul de topire şi punctul de fierbere 88
II.2.1.11 Spectre optice 89
II.2.2 Proprietăţi neperiodice (continui) 89
III. LEGĂTURA CHIMICĂ 91
III.1 Teoria electronică a valenţei 92
III.2 Legătura ionică 93
Conductibilitatea electrică şi termică 102
Solubilitatea 103
III.3 Legătura covalentă 105
III.3.1 Teoria electronică a covalenţei 105
III.3.2 Metoda (teoria) legăturii de valenţă 107
III.3 Hibridizarea orbitalilor atomici 115
Principiile de formare a orbitalilor hibrizi 116
III.3.1 ,Hibridizarea digonală – sp 117
III.3.2 Hibridizarea trigonală – sp^2 119
III.3.3 Hibridizarea tetraedrică – sp^3 121
III.3.4 Hibridizarea plan-pătrată - dsp^2 122
III.3.5 Hibridizarea bipiramidal-trigonală - sp^3d 122
III.3.6 Hibridizarea octaedrică - d^2sp^3 124
III.4 Noţiuni de stereochimie 125
III.4.1 Modelul lui R. J. Gillespie 125
III.4.2 Reprezentarea configuraţiilor geometrice în cadrul modelului lui Gillespie 128
III.5 Metoda (teoria) orbitalilor moleculari 130
III.5.1 Metoda LCAO – Liniar Combination of Atomic Orbitals. 131
III.5.2 Orbitalii moleculari bicentrici 139
III.5.3 Orbitalul molecular tricentric 147
III.6 Legături π 148
III.7 Localizarea şi delocalizarea orbitalilor 149
III. 8 Orbitali neechivalenţi 151

III.9 Legătura π_{p-d}. Rezonanța 151
III.10 Legătura tricentrică 154
IV. INTERACȚIUNI INTERMOLECULARE 158
IV.1 Interacțiuni prin forțe Van der Waals 158
IV.1.1 Interacțiuni electrostatice, dipol-dipol 159
IV.1.2 Interacțiuni prin efecte inductive 159
IV.1.3 Interacțiuni prin forțe de dispersie 160
IV.1.4 Forțele repulsive 161
IV.1.5 Raza Van der Waals 162
Caracteristicile forțelor Van der Waals 162
IV.2 Legătura de hidrogen 163
Caracteristicile legăturii de hidrogen 166
IV.3 Interacțiuni hidrofobe 167
IV.4 Interacțiuni biomoleculare 168
V. REACȚII CHIMICE 171
V.1 Generalități 171
V. 2 Reacții acido-bazice 175
V.2.1 Legătura dintre structura substanțelor și comportarea acido-bazică 180
V.2.2 Reacții acid-bază în soluție apoasă 182
V.3 Reacții de oxido-reducere 184
V.3.1 Clasificarea reacțiilor redox 186
V.4 Legile transformărilor chimice 191
V.4.1 Legea conservării masei 191
V.4.2 Legea proporțiilor definite 192
V.4.3 Legea proporțiilor multiple 194
V.4.4 Legea lui Avogadro 194
V.5 Legile gazelor 195
VI. CICLUL NATURAL AL UNOR ELEMENTE 198
BIBLIOGRAFIE 207

BCU IAȘI

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

INTRODUCERE

Chimia are o contribuție importantă la fundamentarea științifică a concepției materialist-dialectice despre lume.

Chimia este o știință a naturii ca și fizica și biologia. Ea se ocupă cu studiul lumii materiale în toată varietatea de forme și transformări.

Materia există sub două forme: *substanță* și *câmp*.

Substanța este acea formă a materiei în care aceasta apare în principal ca particule caracterizate prin masa lor de repaus, de exemplu particulele elementare (electroni, protoni, neutroni), atomi, molecule etc. *Câmpul* este o formă de existență a materiei. El se caracterizează prin energie și discontinuitate, fiind compus la rândul lui din microcâmpuri (cuante, fotoni).

Diversitatea materiei rezultă din varietatea combinărilor posibile ale microparticulelor și microcâmpurilor.

Chimia studiază atomii și combinațiile lor, dar și transformările substanțelor în alte substanțe ca urmare a redistribuirii legăturilor chimice ale atomilor și reconstrucției învelișului lor electronic.

Substanțele sunt specii materiale caracterizate prin omogenitate și compoziție chimică constantă.

În funcție de compoziția chimică, substanțele se pot clasifica în: substanțe elementare și combinații chimice.

În natură, elementele sunt într-un număr redus și s-a dovedit prin analize chimice că ele nu pot fi transformate prin operații obișnuite în substanțe mai simple. Deci substanțele elementare sunt formate din specii identice de atomi.

Combinațiile chimice sunt substanțele care sunt formate din două sau mai multe elemente și, deci, sunt formate din specii diferite de atomi.

Conceptul de atom ca particulă indivizibilă a fost abandonat la începutul secolului XX. O serie de fapte experimentale au evidențiat natura complexă a atomului ceea ce a determinat studiul structurii acestuia.

Chimia se sprijină pe metodele fizice, matematice, geochimice, biologice. Fără o bună corelare și întrepătrundere a acestora, nu ar fi fost posibile progresele remarcabile înregistrate în acest domeniu atât de important.

I. STRUCTURA ATOMULUI

I.1 Introducere

Încă din antichitate, Leucip şi Democrit au emis ipoteza structurii corpusculare a materiei. Conform acestei ipoteze, orice materie este formată din particule extrem de mici, indivizibile şi nediferenţiate calitativ, numite *atomi*. Aceşti atomi se pot deosebi prin dimensiuni, formă şi mişcare.

Timp de mai mulţi ani a predominat concepţia lui Empedocle după care lumea era formată din patru elemente: focul, apa, aerul şi pământul.

Spre sfârşitul secolului al XVIII-lea, s-a constatat un avânt deosebit al cercetării ştiinţifice, remarcându-se în primul rând lucrările lui Lavoisier, apoi cele ale lui Proust, Gay-Lussac, Avogadro, Ampere şi alţii, lucrări care au marcat începutul perioadei de renaştere a atomismului modern. Pe baza acestor lucrări Dalton a formulat din nou ipoteza cu privire la structura corpusculară a materiei. Legile combinării substanţelor chimice nu au putut fi interpretate decât admiţând faptul că materia nu este divizibilă la infinit şi că trebuie să existe unele particule care nu se mai pot diviza, particule pe care J. Dalton le-a denumit *atomi*. Prin combinarea acestor atomi între ei se formează moleculele, care pot exista în stare liberă. Deci, atomii şi moleculele au apărut nu doar ca nişte concepţii pur metafizice, ci ca o consecinţă directă a descoperirii legilor experimentale de combinare a substanţelor. Aceasta a conferit atomilor un sens real, substanţele simple sunt formate din molecule alcătuite din atomi de acelaşi tip, în timp ce substanţele compuse sunt formate din molecule alcătuite din atomi diferiţi.

Concepţiile lui Dalton, care sunt cunoscute sub denumirea de "teoria atomistă", au condus la noţiunea de valenţă, o noţiune deosebit de importantă pentru dezvoltarea ulterioară a chimiei.

O confirmare directă a existenţei atomilor şi moleculelor a fost obţinută relativ repede din teoria cinetico-moleculară a gazelor, legile electrolizei emise de Faraday, difracţia razelor X şi a fasciculelor de electroni, care poate fi considerată ca un proces de "fotografiere" directă a moleculelor, a structurilor cristaline şi deci de evidenţiere a atomilor şi a modului de aranjare a lor în molecule.

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI

Sfârşitul secolului XIX a însemnat o serie de descoperiri noi în domeniul fizicii şi al chimiei, care au pus sub semnul întrebării indivizibilitatea atomilor şi au condus în cele din urmă la concepţiile actuale cu privire la structura atomilor.

I.2 Experimente premergătoare descoperirii structurii atomului

I.2.1 Sarcina electrică elementară

Atomul din concepţia lui Dalton, ca particulă indivizibilă, a constituit un uriaş progres în dezvoltarea chimiei. Dar ulterior au apărut alte studii şi date experimentale pentru explicarea cărora acest concept de atom indivizibil nu mai era corespunzător.

Ca urmare, concepţia indivizibilităţii atomului a trebuit să fie abandonată. S-a ajuns la concluzia că atomul nu este unitar şi indivizibil, ci este un sistem scindabil în corpusculi încărcaţi cu electricitate negativă şi pozitivă.

Studiind procesele de electroliză, M. Faraday (1834) a pus pentru prima dată în evidenţă existenţa unor ioni, atomi sau grupe de atomi cu sarcini electrice pozitive (cationi) sau negative (anioni) care migrează spre electrozi.

Soluţiile de electroliţi (acizii, bazele şi sărurile) conduc curentul electric prin ioni, a căror existenţă în soluţie se explică pe baza procesului de disociere electrolitică: $KA \rightarrow K^+ + A^-$. Acest proces, elucidat de Arrhenius în 1887, are loc spontan la dizolvarea electrolitului într-o soluţie polară, cum ar fi, de exemplu, apa. În timpul electrolizei cationii, K^+, migrează spre catod, iar anionii, A^-, migrează spre anod (fig. I.1).

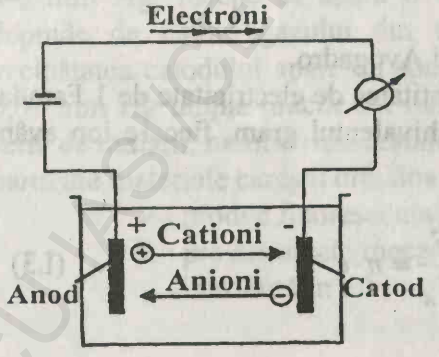


Figura I.1 *Reprezentarea schematică a procesului de electroliză*

La electrozi, ionii suferă reacţii electrochimice de reducere, respectiv de oxidare, care duc la anularea sarcinilor electrice. Astfel, aici se depun sau se degajă substanţe. Legile electrolizei au fost stabilite de M. Faraday în 1834 şi sunt exprimate de relaţia:

$$m = \frac{A}{nF} Q \qquad (I.1)$$

unde: m – masa de substanţă depusă la electrod, (g)

Q – cantitatea de electricitate consumată, exprimată în Coulombi

F = 96 496 C este numărul lui Faraday

A – masa atomică a produsului obţinut

n – numărul de electroni implicaţi în procesul de electroliză (starea de oxidare a ionului)

A/n – echivalentul chimic

A/nF – echivalentul electrochimic.

Un echivalent-gram de ioni, E = A/n, indiferent de natura lor, necesită pentru neutralizare aceeaşi cantitate de electricitate de 1 Faraday.

În cazul ionilor monovalenţi (n =1), echivalentul–gram este egal cu ionul-gram sau atomul-gram, E = A, iar cantitatea de 1 Faraday este transportată de cei N_A ioni din ionul-gram, fiecare din ei având sarcina:

$$e = \frac{F}{N_A} = \frac{96496}{6{,}023 \cdot 10^{23}} = 1{,}60 \cdot 10^{-19} C \qquad (I.2)$$

unde N_A reprezintă numărul lui Avogadro.

În cazul ionilor polivalenţi, cantitatea de electricitate de 1 Faraday este transportată de N_A/n ioni din echivalentul gram, fiecare ion având sarcina:

$$e = \frac{F}{\frac{N_A}{n}} = n \cdot \frac{F}{N_A} = n \cdot e \qquad (I.3)$$

S-a constatat că ionii mono- sau polivalenți poartă sarcini egale cu *e*, respectiv cu *ne*, un multiplu întreg al sarcinii minime *e*. Din aceste dovezi rezultă că electricitatea apare în cantități discrete (discontinue). Cantitatea minimă de electricitate, *e*, care poate exista independent, a fost numită de către Stoney în 1874, *electron*, iar sarcina acestuia a fost determinată experimental în mod direct de R. Millikan.

I.2.2 Descărcările electrice în gaze

Acestea au fost studiate începând cu a doua jumătate a secolului trecut (Plücker – 1878, Hittorf – 1869, Crookes – 1879). Dacă se aplică o diferență de potențial de aproximativ 50 kV între doi electrozi situați la extremitățile unui tub de sticlă de circa 50 cm. lungime și dacă presiunea din tub este normală, u se constată nici o descărcare electrică (fig. I.2).

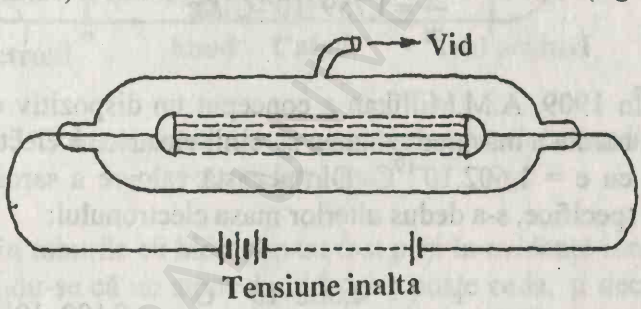


Figura I.2 *Tub pentru descărcări electrice în gaze.*

Dacă presiunea gazului din tub se micșorează până la o valoare de 5-6 mm Hg, începe să apară o descărcare luminoasă al cărei aspect depinde de natura gazului din tub. La presiuni sub 1 mm Hg în vecinătatea catodului apare un spațiu întunecos care la presiuni de circa 0,01 mm Hg umple practic tot tubul. În aceste condiții catodul emite o serie de radiații, numite *raze catodice*, care s-au dovedit a fi compuse din particule materiale care au următoarele proprietăți:

- produc fluorescența peretelui din sticlă al tubului,
- produc efecte mecanice, putând pune în mișcare o morișcă introdusă în tub,

- sunt deviate de câmpul electric şi magnetic, ceea ce atestă că au sarcină electrică,
- descarcă un electroscop încărcat pozitiv, deci au sarcină electrică negativă,
- se deplasează cu viteze mari, de ordinul $1{,}5.10^8$ m/s.

Aceste radiaţii au fost denumite *electroni*. Ele sunt identice indiferent de natura gazului din tub şi prin urmare, aceste particule materiale încărcate negativ intră în componenţa tuturor elementelor fiind un constituent universal al materiei.

Din analiza curburii traiectoriei razelor catodice în câmpuri electrice şi magnetice de intensităţi cunoscute, J.J.Thomson a determinat sarcina specifică e/m a electronului care s-a dovedit a fi:

$$\frac{e}{m} = 1{,}759 \cdot 10^{11} C.Kg^{-1} \qquad (I.4)$$

În 1909, A.M.Millikan a conceput un dispozitiv experimental cu ajutorul căruia a măsurat valoarea sarcinii electrice a electronului, găsind-o egală cu e = $1{,}602.10^{-19}$C. Din această valoare a sarcinii şi din cea a sarcinii specifice, s-a dedus ulterior masa electronului:

$$m = \frac{e}{e/m} = \frac{1{,}602 \cdot 10^{-19} C}{1{,}759 \cdot 10^{11} C.Kg^{-1}} = 9{,}109 \cdot 10^{-31} Kg \qquad (I.5)$$

I.2.3 Ioni pozitivi în gaze

În tuburile de descărcări electrice în gaze iau naştere şi ioni pozitivi, în afară de electroni. În timp ce electronii sunt atraşi şi accelerați în mişcarea lor de către anod (electrodul încărcat pozitiv), ionii pozitivi sunt atraşi şi accelerați de către catod (electrodul negativ). Ionii pozitivi au fost evidenţiaţi în 1886 de către E. Goldstein care, într-un tub de descărcare în gaze rarefiate, a introdus un catod perforat şi a constatat că în spatele acestuia (în partea opusă anodului) apar nişte raze colorate pe

care le-a numit *raze canal* sau *raze pozitive*, deoarece în câmpuri electrice şi magnetice ele deviază în sens invers în comparaţie cu razele anodice (fig. I.3).

În timp ce la electroni sarcina specifică este aceeaşi indiferent de natura gazului din tub, la ionii pozitivi acest raport depinde de natura acestui gaz. Acest fapt se explică prin aceea că ionii pozitivi iau naştere din molecule sau din atomi ce provin din ionizarea acestora în urma ciocnirii cu razele catodice (electronii), respectiv prin pierderea unuia sau a mai multor electroni.

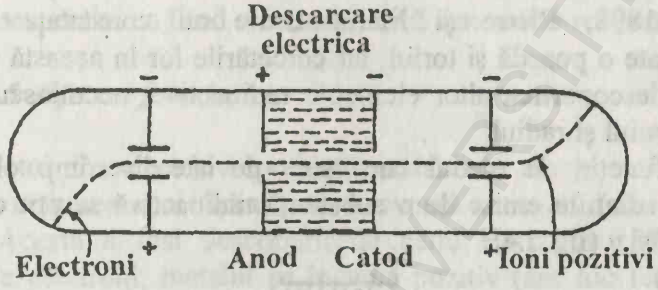


Figura I.3 *Schemă pentru redarea formării razelor catodice şi a razelor canal.*

Astfel, în tuburile cu hidrogen au fost puşi în evidenţă ioni ca H_2^+, H^+, H_3^+ stabilindu-se că un atom de hidrogen poate ceda, şi deci posedă un singur electron. În tuburile cu heliu se obţin ioni cu sarcină maximă doi, (He^{2+}), deci atomul de heliu posedă doi electroni etc.

Descoperirea razelor pozitive a demonstrat că în alcătuirea atomilor intră şi particule cu sarcini electrice pozitive, alături de electroni, încărcaţi negativ.

I.2.4 Radioactivitatea naturală

În anul 1896, H. Becquerel a observat că mineralele de uraniu precum şi compuşii care conţin uraniu emit radiaţii invizibile care se caracterizează prin următoarele:

- descarcă un electroscop,
- străbat foiţe metalice subţiri,
- provoacă fluorescenţa unor substanţe,

- ionizează gazele din jur,
- impresionează placa fotografică,
- sunt deviate în câmpuri electrice şi magnetice,
- provoacă reacţii nucleare,
- produc efecte diferite de ionizare biologice sau radiochimice.

Radioactivitatea este proprietatea unor elemente de a emite spontan radiaţii nucleare caracterizate prin tipul, energia şi activitatea sursei.

În 1898, Pierre şi Marie Curie au constatat că aceeaşi radioactivitate o posedă şi toriul, iar cercetările lor în această direcţie au condus la descoperirea altor elemente radioactive, necunoscute la acea vreme, poloniul şi radiul.

În funcţie de modul cum sunt deviate în câmp electric sau magnetic, radiaţiile emise de o substanţă radioactivă se pot clasifica în radiaţii α, β şi γ (fig. I.4).

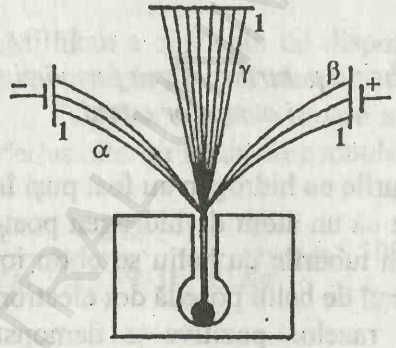


Figura I.4 *Despicarea în câmp electric a unui fascicul emis de o probă de radiu.*

Sarcina electrică a particulelor α a fost determinată în 1908 de Rutherford şi a fost găsită ca fiind de două ori mai mare şi de semn contrar decât cea a electronului.

Radiaţiile β sunt, de fapt, un flux de electroni care se propagă cu viteze relativ mari, cuprinse între 1,3 – 2,9.10^8 m/s. Aceste radiaţii au energii cuprinse între 0,017 MeV şi 16 MeV şi un spectru energetic continuu. Radiaţiile β au o capacitate de ionizare mai mică decât a radiaţiilor α şi o putere de penetrare mai mare. Becquerel a fost cel care a

determinat sarcina electrică a acestor particule şi mai târziu Kaufn, ei deducând că aceasta este egală cu sarcina electrică a electronului.

Radiaţiile γ sunt de natură electromagnetică, au lungimea de undă scurtă (0,0018-6,35.10^{-10} m) şi o putere de penetrare mare. Aceste radiaţii au proprietăţi asemănătoare cu lumina: se reflectă, se refractă, interferă şi difractă. Nu au sarcină electrică şi deci nu sunt deviate de câmpul electric sau magnetic.

Radioactivitatea nu este influenţată de nici un factor fizic obişnuit: presiune, temperatură sau forma chimică în care se află elementul radioactiv respectiv, ea fiind o caracteristică a atomilor respectivi.

I.2.5 Efectul fotoelectric

Efectul fotoelectric reprezintă emisia de electroni de către un metal, sub acţiunea unei radiaţii de frecvenţă adecvată (ultravioletă sau vizibilă). Acesta a fost descoperit de către Hertz în 1887. Datorită pierderii de electroni, metalul se încarcă pozitiv (are loc fenomenul de fotoionizare). Acest efect se studiază cu ajutorul celulei fotoelectrice (fig. I.5).

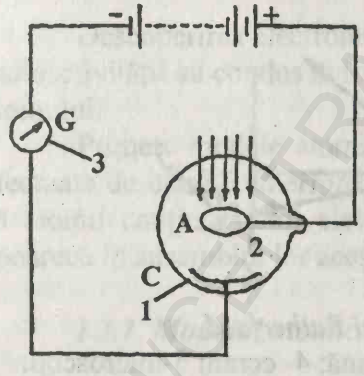


Figura I.5 *Celula fotoelectrică:* 1- catod; 2-anod; 3-galvanometru

Celula fotoelectrică este alcătuită dintr-un tub de sticlă vidat, care conţine o placă metalică, numită catod, C, acoperit cu un strat subţire de metal alcalin (K, Cs, Rb), şi anodul A care este confecţionat din platină.

Între cei doi electrozi se realizează cu ajutorul bateriei o diferenţă de potenţial. Sub acţiunea fasciculului de lumină incidentă, oglinda

metalică de metal alcalin emite electroni care sunt atraşi de către anod, iar galvanometrul G înregistrează trecerea unui curent electric. În urma studiilor efectuate cu ajutorul unei surse de lumină monocromatică s-a stabilit că efectul fotoelectric depinde de mai mulţi factori, şi anume:

- intensitatea fluxului luminos;
- diferenţa de potenţial, V, care se realizează între electrozi;
- lungimea de undă, λ, sau frecvenţa (ν) a luminii incidente.

Einstein a arătat că efectul fotoelectric poate fi explicat pe baza teoriei cuantelor.

I.2.6 Experienţele lui Rutherford asupra împrăştierii razelor α pe foiţe metalice subţiri

E. Rutherford, în 1909, a efectuat o serie de experienţe asupra împrăştierii radiaţiilor α la trecerea lor prin foiţe metalice foarte subţiri. El a observat că, dacă foiţa metalică are o grosime suficient de mică, marea majoritate a particulelor α trec prin foiţă fără să fie deviate de la direcţia lor iniţială (fig. I.6). Un număr relativ redus de particule sunt deviate sub unghiuri relativ mici şi numai aproximativ una din 10^5 particule suferă o deviaţie puternică, fiind practic întoarsă din drum.

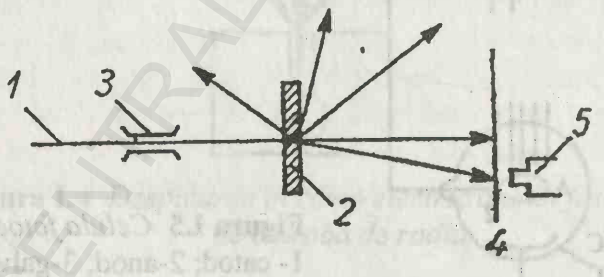


Figura I.6 *Experienţa lui Rutherford.*
1- sursa de radiu; 2-foiţă metalică; 3-fantă; 4- ecran; 5-microscop.

În acea perioadă era cunoscut faptul că particulele α sunt particule grele, încărcate cu sarcină electrică pozitivă, şi trecerea lor prin foiţe metalice subţiri fără să fie deviate nu ar fi fost posibilă dacă foiţa metalică ar fi fost compactă, chiar dacă grosimea ei ar fi fost de ordinul diametrului unui singur atom.

Concluzia finală la care s-a ajuns în urma realizării acestor experienţe a fost că atomii metalelor respective nu au masa şi sarcina electrică pozitivă distribuite uniform în întregul lor volum, ci acestea sunt concentrate într-un nucleu de dimensiuni mult mai mici decât cele ale atomului însuşi.

Atomul trebuie să fie constituit dintr-un spaţiu vid uşor penetrabil pentru particulele α şi masa sa concentrată într-un volum mult mai mic, considerat nucleul atomului, în care este concentrată şi sarcina sa electrică pozitivă.

Descoperirile din ultimul deceniu al secolului al XIX-lea şi primii ani ai secolului XX au combătut concepţiile dominante până atunci cu privire la indivizibilitatea atomilor şi au demonstrat că atomii au o structură complexă, fiind formaţi din particule încărcate cu sarcini electrice pozitive şi negative.

Problema care se pune în acest moment este modul cum sunt distribuite aceste particule în atom, care este structura internă a atomilor, ce legităţi o guvernează, cum explică acestea stabilitatea atomilor, precum şi diversele proprietăţi fizice şi chimice ale acestora.

I.3 Modele atomice

Descoperirea electronului şi măsurarea sarcinii sale, teoria radioactivităţii au condus la formularea unor ipoteze asupra structurii atomului.

Primele modele atomice au fost propuse înainte de experienţele efectuate de către Rutherford şi aveau la bază doar cunoaşterea faptului că atomii conţin sarcini electrice negative şi pozitive, în număr egal, deoarece în ansamblul lor aceştia sunt neutri.

I.3.1 Modelul atomic al lui J. J. Thomson

J. J. Thomson, în 1904, a propus un model atomic static, în care presupunea că sarcina pozitivă este distribuită în mod uniform în atomul de formă sferică. Electronii sunt cufundaţi în interiorul acestei sfere şi interacţionează cu diverse volume elementare ale acesteia după legea lui Coulomb. Ei pot executa deplasări mici faţă de poziţia lor de echilibru,

dar revin la poziţia iniţială sub influenţa unor forţe proporţionale cu deplasarea.

Modelul propus de către J. J. Thomson era destul de simplu, deoarece atribuia sarcinilor pozitive şi negative o natură diferită: sarcinile negative existau sub forma unor particule distincte, pe când cele pozitive aveau o distribuţie continuă. Acest model nu a putut explica de ce sarcinile pozitive nu se împrăştie datorită forţelor coulombiene. Trebuia să se presupună fie că ele nu interacţionează, ceea ce era contrar legilor termodinamicii, fie că există în afară de forţele coulombiene şi nişte forţe de atracţie.

I.3.2 Modelul planetar al atomului (Rutherford)

Conform acestei ipoteze, se atribuie atomului o structură analogă cu cea a sistemului solar. Astfel, în centrul atomului este un nucleu greu, pozitiv, în jurul căruia se rotesc electronii. Dimensiunile nucleului, în comparaţie cu cele ale atomului în care se găseşte acesta, sunt foarte mici.

Acest model a fost confirmat pentru prima dată de experienţele de difuzie a particulelor α emise de unele nuclee radioactive la trecerea prin foiţe metalice subţiri.

În urma difuziei particulelor α se obţin atât particule α nedeviate, cât şi particule α deviate sub diferite unghiuri faţă de direcţia iniţială. Acest fapt a fost explicat prin aceea că particulele α, fiind încărcate pozitiv, sunt respinse de sarcina pozitivă a atomului. Forţele cu care acţionează electronii asupra particulelor α nu schimbă în mod vizibil direcţia mişcării acestora datorită masei destul de mici a electronilor comparativ cu masa particulelor α.

În vederea explicării rezultatelor obţinute experimental, Rutherford a emis ipoteza conform căreia atomul are o structură lacunară, fiind format dintr-un nucleu de dimensiuni foarte mici care este încărcat pozitiv şi care conţine aproape întreaga masă a atomului şi electronii care gravitează în jurul nucleului, asemănător cu planetele în jurul Soarelui.

Pe baza experimentelor lui Rutherford s-a ajuns la concluzia că Z, care este numărul sarcinilor pozitive din nucleu, este egal cu numărul sarcinilor negative (electronilor) din învelişul electronic şi, în final, este egal cu numărul de ordine al elementului din sistemul periodic.

Având în vedere rezultatele experimentale obținute, Rutherford a propus un model nuclear, conform căruia atomul, având o raza de 10^{-10} m, are în centrul său nucleul de dimensiuni foarte mici (10^{-15} m) ce conține sarcina pozitivă Ze, iar sarcina nucleului este compensată de sarcina celor Z electroni care se găsesc în învelișul electronic. Electronii se rotesc în jurul nucleului, astfel încât forța centrifugă să compenseze atracția coulombiană din partea nucleului.

Acest model nu a putut să explice stabilitatea atomului și apariția spectrelor optice. Din punct de vedere al termodinamicii clasice o sarcină electrică în mișcare ar trebui să emită unde electromagnetice și, deci, să piardă energie. Odată cu pierderea de energie, viteza acestei sarcini electrice scade, deci trebuie să scadă și raza orbitei, astfel încât în final electronul ar cădea pe nucleu, ceea ce contrazice realitatea, atomii fiind edificii deosebit de stabile.

Aplicarea acestui model în cazul mișcării electronilor din atom nu se mai încadrează în aproximația clasică.

I.3.3 Modelul atomic al lui Bohr

Preluând rezultatele experimentale ale lui Rutherford referitoare la trecerea particulelor α prin foițe metalice subțiri și ideea modelului planetar al atomului propus de acesta, Niels Bohr propune în 1913 un nou model atomic. În cadrul acestui model se afirmă pentru prima dată că la nivelul atomilor nu pot fi aplicate legile fizicii clasice și că la acest nivel de organizare a materiei acționează legi specifice, care ulterior s-au constituit în mecanica cuantică. Modelul atomic propus de N. Bohr se bazează pe observații asupra spectrelor emise de atomi. Atomii substanțelor în stare gazoasă emit radiații al căror spectru este discret, deci care conține numai anumite lungimi de undă.

M. Planck, studiind emisia de energie de către corpurile incandescente, a constatat că lumina poate fi emisă sau absorbită de materie numai în cantități discrete, numite *cuante de energie*. Energia acestor cuante depinde de frecvența, ν, a luminii:

$$E = h\nu \qquad \text{(I.6)}$$

unde h este constanta lui Planck și are valoarea $h = 6{,}625.10^{-34}$ J·s.

Pornind de la teoria cuantelor elaborată de M. Planck şi completată ulterior de A. Einstein, N. Bohr a presupus că momentul cinetic al electronului aflat în mişcarea sa pe orbită trebuie să fie un număr întreg de „unităţi de moment cinetic". Altfel spus, electronul în atom nu se poate roti pe orice orbite, ci numai pe acelea al căror moment cinetic unghiular satisface relaţia următoare:

$$m \cdot \vec{v} \times \vec{r} = n \frac{h}{2\pi} \qquad (I.7)$$

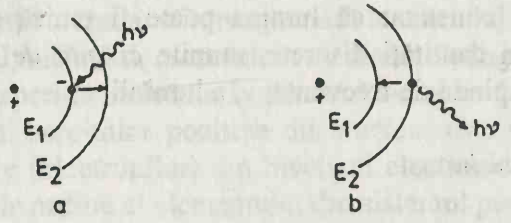
în care: *m* este masa electronului; *v* este viteza sa de mişcare pe orbita de rază *r* care se presupune a fi circulară; n este un număr întreg care a fost denumit *număr cuantic principal.* Raportul $\frac{h}{2\pi}$ este numit constanta lui Planck raţionalizată şi se notează cu ħ:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \qquad (I.8)$$

Orbitele electronice care satisfac relaţia (I.7) se numesc *orbite staţionare*, iar electronii care se mişcă pe astfel de orbite staţionare nu emit şi nici nu absorb energie, aceasta rămânând constantă. Toate acestea sunt cunoscute sub numele de „primul postulat al lui Bohr" sau postulatul mecanic.

Cel de-al doilea postulat al lui Bohr, postulatul optic, explică mecanismul emisiei şi absorbţiei de energie de către atom.

La tranziţia electronului de pe o orbită staţionară inferioară cu energia E_1, pe o altă orbită superioară (cu *n* mai mare) cu energia E_2 are loc absorbţia de energie, iar la tranziţia inversă are loc emisia de energie:



Această absorbție sau emisie se face sub forma unei cuante de energie hv care este egală cu diferența dintre energiile corespunzătoare celor două orbite staționare între care are loc tranziția:

$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1} \tag{I.9}$$

Pe baza acestor două postulate Bohr a elaborat teoria modelului planetar semicuantic al atomului, care a explicat unele proprietăți ale atomului de hidrogen și ale ionilor hidrogenoizi.

Pe baza postulatului mecanic Bohr a reușit să calculeze razele orbitelor staționare, energia electronului pe aceste orbite, precum și viteza sa liniară.

Se consideră că electronul va rămâne pe orbita staționară dacă este îndeplinită condiția de stabilitate (forța de atracție a nucleului să fie egală cu forța centrifugă):

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \qquad \text{sau} \qquad mv^2 = \frac{Ze^2}{r}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \tag{I.10}$$

în care: Z este sarcina pozitivă a nucleului (pentru hidrogen: Z = 1); *e* este sarcina electronului; ε_0 este permitivitatea absolută a vidului $\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 9.10^9\right)$.

Ridicând la pătrat relația (I.7) și apoi împărțind prin ecuația (I.10), se obține:

$$\frac{m^2v^2r^2}{mv^2} = \frac{n^2h^2r.4\pi\varepsilon_0}{4\pi^2Ze^2} \tag{I.11}$$

Din această egalitate se obține formula pentru calculul razei orbitei staționare:

$$r = \frac{n^2h^2}{4\pi^2mZe^2}\cdot 4\pi\varepsilon_0 = \frac{n^2h^2\varepsilon_0}{mZe^2\pi} \tag{I.12}$$

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de unde: $r_1 = 0{,}53.10^{-10}$ m este raza primei orbite Bohr pentru atomul de hidrogen (Z = 1).

Pentru fiecare valoare a razei orbitei dată de relația (I.12) se obține o viteză permisă a electronului care este dată de relația următoare:

$$v = \frac{1}{n}\frac{Ze^2}{2\varepsilon_0 h} \tag{I.13}$$

În vederea obținerii expresiei energiei totale a electronului pe o orbită staționară se consideră că ea este suma dintre energia cinetică şi energia potențială:

$$E = E_c + E_p \tag{I.14}$$

Expresia energiei cinetice este:

$$E_c = \frac{mv^2}{2} = \frac{Ze^2}{2r}\cdot\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \tag{I.15}$$

Expresia pentru energia potențială de atracție dintre nucleu şi electron este următoarea:

$$E_p = -\frac{Ze^2}{r}\cdot\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \tag{I.16}$$

Înlocuind aceste expresii în relația (I.14) vom obține pentru energia totală următoarea expresie:

$$E = -\frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r} \tag{I.17}$$

Dacă în această relație se introduce expresia pentru raza orbitei dată de (I.12) se obține formula energiei atomului în modelul atomic Bohr:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$E = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{e^4 m_0 Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^2} \qquad \text{(I.18)}$$

În această expresie se observă că energia atomului este o mărime cuantificată de numărul cuantic principal.
Din cel de-al doilea postulat al lui Bohr se obține pentru frecvența radiației emise:

$$\nu = Z^2 \frac{m_0 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad \text{(I.19)}$$

În spectroscopie se foloseşte numărul de undă , $\bar{\nu}$, în locul frecvenței:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = Z^2 \frac{m_0 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad \text{(I.20)}$$

sau

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad \text{(I.21)}$$

unde s-a făcut notația:

$$R = \frac{m_0 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = 109,67.10^5 \quad \text{m}^{-1} \qquad \text{(I.22)}$$

şi care se numeşte constanta lui Rydberg.
Pentru atomul de hidrogen (n=1, Z=1) se obține: $r_1 = 0,53.10^{-10}$ m; $v_1 = 2,188$ m/s; E = -13,6 eV; $R = 109,67.10^5$ m^{-1}.

Teoria lui Bohr a reuşit nu numai explicarea din punct de vedere calitativ a spectrului hidrogenului prin calculul tuturor liniilor spectrale ale acestuia, dar a condus în acelaşi timp la o valoare numerică a constantei lui Rydberg (teoretică) care este în concordanță cu valoarea experimentală.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mecanismul de apariţie a liniilor spectrale este interpretat ca fiind rezultatul tranziţiilor electronului între diferitele orbite staţionare permise.

Totuşi acest model, chiar dacă a reuşit să explice o serie de lucruri, are şi unele neajunsuri. Astfel, deşi interpretează corect spectrul de linii al atomului de hidrogen permiţând calcularea lungimilor de undă la care apar acestea, acest model nu a reuşit să explice intensitatea unor linii comparativ cu a altora. Modelul atomic al lui Bohr nu poate fi extins la atomi polielectronici, nici chiar la cel de heliu, cu doar doi electroni.

I.3.3.1 Spectre atomice. Spectrul hidrogenului

Lumina, care este emisă de atomii unei substanţe în urma unei încălziri puternice sau prin utilizarea unui arc electric, poate fi refractată la trecerea ei printr-o prismă, rezultând un anumit număr de linii cu diferite lungimi de undă. Totalitatea acestor linii constituie spectrul de linii al atomilor respectivi.

Cu ajutorul relaţiei (I.20) se pot studia seriile spectrale ale atomului de hidrogen. Obţinerea acestor serii este cea mai importantă realizare a modelului atomic elaborat de N. Bohr.

Dacă se reprezintă prin linii orizontale stările energetice ale atomului de hidrogen, iar prin linii verticale liniile spectrale ale acestuia (radiaţii de o anumită lungime de undă) se obţine diagrama Grotrian a nivelelor energetice şi a tranziţiilor electronice (fig. I.7).

În prezent se cunosc şase serii spectrale ale hidrogenului care sunt notate astfel:

- seria Lyman: $n_1 = 1$; $n_2 = 2,3,4....$; în ultraviolet îndepărtat;
- seria Balmer: $n_1 = 2$; $n_2 = 3,4,5....$; în vizibil;
- seria Paschen: $n_1 = 3$; $n_2 = 4,5,6.....$; în infraroşu;
- seria Brackett; $n_1 = 4$; $n_2 = 5,6,7....$; în infraroşu;
- seria Pfund; $n_1 = 5$; $n_2 = 6,7,8....$; în infraroşu;
- seria Humphrey; $n_1 = 6$; $n_2 = 7,8,9...$; în infraroşu.

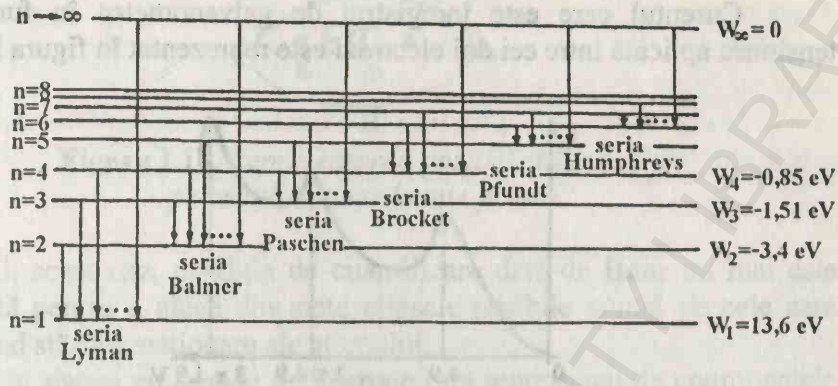


Figura I.7 *Diagrama Grotrian a nivelelor energetice şi a tranziţiilor electronice pentru atomul de hidrogen.*

Spectrele de emisie ale altor elemente sunt formate din mai multe linii spectrale, excepţie făcând metalele alcaline care prezintă spectre relativ simple.

În practică, aceste spectre de emisie sunt larg utilizate pentru identificarea şi dozarea cantitativă a unor elemente.

Faptul că energia atomilor este cuantificată a fost confirmat practic de J. Frank şi G. Hertz prin experienţa pe care aceştia au realizat-o în anul 1914.

Dispozitivul experimental este alcătuit dintr-un tub cu vapori de mercur şi doi electrozi, o sursă de tensiune reglabilă şi un galvanometru (fig. I.8).

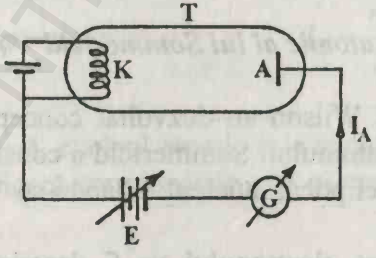


Figura I.8 *Dispozitiv experimental pentru experienţa lui Frank şi Hertz.*
T = tub cu vapori de mercur; K = catod; A = anod;
E = sursă de tensiune reglabilă; G = galvanometru.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Curentul care este înregistrat de galvanometru în funcţie de tensiunea aplicată între cei doi electrozi este reprezentat în figura I.9.

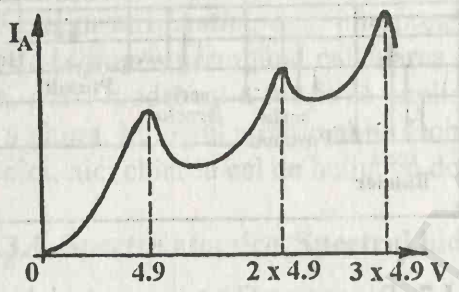


Figura I.9 *Reprezentarea variaţiei curentului în funcţie de tensiunea aplicată.*

Explicaţia modului de variaţie este următoarea: atunci când potenţialul creşte de la 0 la 4,9 V, electronii se ciocnesc elastic cu atomii de mercur din tub, ciocniri care nu au nici o influenţă asupra curentului anodic. În momentul în care valoarea potenţialului ajunge la 4,9 V, electronii ciocnesc atomii de mercur şi le cedează acestora energia. Atomii de mercur primesc această energie, care este energia de excitare, iar datorită pierderii energiei de către electroni, are loc o scădere bruscă a curentului anodic. Acest fenomen se repetă la o valoare a potenţialului de 2x4,9 V, ceea ce indică faptul că atomii de mercur nu pot primi decât o anumită energie, deci energia atomilor este cuantificată.

I.3.4 Modelul atomic al lui Sommerfeld

Sommerfeld şi Wilson au dezvoltat concepţiile lui Bohr asupra modelului planetar al atomului. Sommerfeld a considerat că mişcarea are loc pe o traiectorie eliptică, nucleul aflându-se în unul din focarele elipsei.

Astfel, mişcarea electronului va fi descrisă prin intermediul a două coordonate – coordonatele carteziene x şi y, dar este mai convenabil din punct de vedere matematic utilizarea coordonatelor polare: $\vec{r}$ - raza vectoare şi φ – unghiul polar (fig. I.10). Aceste coordonate descriu poziţia electronului.

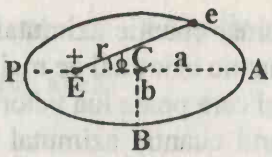


Figura I.10 *Reprezentarea poziției electronului pe orbită în coordonate polare.*

În acest caz, condiția de cuantificare dată de Bohr nu mai este suficientă pentru a alege din toate elipsele posibile numai pe cele care corespund stărilor staționare ale atomului.

Un sistem cu *i* grade de libertate este reprezentat de coordonatele generalizate q_i și momentele generalizate L_i. Dintre toate stările posibile sunt staționare numai acelea care satisfac condiția:

$$\int L_i dq_i = n_i \cdot h \qquad \text{(I.23)}$$

unde n_i sunt numere cuantice. Relația (I.23) reprezintă condițiile de cuantificare.

În cazul în care orbita electronică este redusă la un cerc, cazul limită, condițiile de cuantificare se reduc la condiția lui Bohr, din postulatul mecanic. În acest caz, mișcarea este cu un singur grad de libertate, cel azimutal, φ și din relația (I.23) scrisă pentru un singur grad de libertate, se obține momentul cinetic:

$$\int_0^{2\pi} L_\varphi d\varphi = n_\varphi h; \qquad L_\varphi = \frac{n_\varphi h}{2\pi} \qquad \text{(I.24)}$$

Când orbita este eliptică, nucleul atomic este situat într-unul din focarele elipsei. Dacă se consideră coordonatele r și φ, condițiile de cuantificare devin:

$$\int_0^{2\pi} L_\varphi d\varphi = n_\varphi h; \qquad \oint L_r dr = n_r \cdot h \qquad \text{(I.25)}$$

Numărul n_φ se numeşte număr cuantic azimutal, iar n_r se numeşte număr cuantic radial. Numărul cuantic azimutal se mai numeşte şi număr cuantic secundar, notându-se cu l şi care poate lua valorile 0,1,2,3....(n-1).

Suma dintre numărul cuantic azimutal şi numărul cuantic radial este numărul cuantic principal, **n**.

$$n = n_r + n_\varphi \qquad (I.26)$$

Fiecare orbită circulară a lui Bohr se descompune în **n** elipse cu excentricităţi diferite, formând o familie de orbite pentru fiecare număr cuantic principal n > 1. Dintre aceste orbite, cea cu $l = 0$ are o simetrie circulară, iar cele cu $l = 1,2.....(n-1)$ au simetrie eliptică. Semiaxa mare a elipsei este egală cu raza orbitei circulare din familia respectivă, iar semiaxa mică are valori cu atât mai mici, cu cât l este mai mare. În figura I.11 sunt reprezentate familii de orbite pentru diferite numere cuantice principale.

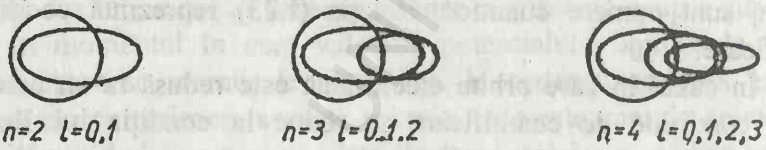


Figura I.11 *Familiile de orbite pentru numerele cuantice principale* $n = 2$, $n = 3$, $n = 4$.

Modul de comportare a atomilor în câmpuri magnetice şi modificarea spectrelor de emisie când aceştia sunt situaţi în câmpuri magnetice a demonstrat că atomii posedă şi un moment magnetic. Acest moment magnetic este rezultatul circulaţiei electronilor pe o traiectorie circulară sau eliptică, traiectorie ce se comportă ca o „foiţă magnetică".

Momentul magnetic este o mărime vectorială, $\vec{\mu}$, cu expresia:

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2m} \cdot \vec{p} \qquad (I.27)$$

unde: e este sarcina electronului şi m este masa acestuia.

Dacă se ține cont de cuantificarea momentului cinetic ($\vec{p} = m \cdot \vec{v} x \vec{r} = l \frac{h}{2\pi} = l\hbar$) vom avea:

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2m} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot l = \frac{eh}{4\pi m} \cdot l \qquad \text{(I.28)}$$

Din această relație se observă că și momentul magnetic al electronului este cuantificat, adică poate avea doar un anumit număr întreg de unități de moment magnetic. Această unitate a fost numită magneton Bohr – Procopiu și are valoarea:

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} = 9{,}273.10^{-24} \ \text{J.T}^{-1} \qquad \text{(I.29)}$$

Valoarea numerică a magnetonului Bohr – Procopiu a fost obținută de profesorul Ștefan Procopiu din România, simultan cu N. Bohr, dar independent de acesta.

Când un atom este plasat într-un câmp magnetic el reacționează cu acest câmp de inducție $\vec{B}$ și va rezulta o energie suplimentară dată de expresia:

$$\Delta E = \vec{\mu} \cdot \vec{B} = \mu \cdot B \cdot \cos\alpha \qquad \text{(I.30)}$$

în care α reprezintă unghiul format de momentul $\vec{\mu}$ și câmpul $\vec{B}$ și ia numai valori discrete. În câmp magnetic planul traiectoriei este orientat în anumite poziții în raport cu direcția câmpului, astfel că are loc așa-numita cuantificare în spațiu care este redată în figura I.12

BCU IASI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

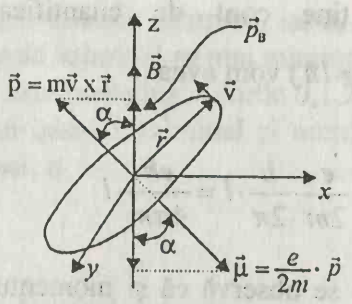


Figura I.12 *Cuantificarea orientării spațiale a orbitei electronice în câmp magnetic.*

Este cuantificată și proiecția momentului cinetic pe direcția câmpului $\vec{B}$, care este notată $\vec{p}_B$. Această proiecție este egală cu un număr întreg de $\frac{h}{2\pi}$, număr care este notat cu m_l și care se numește număr cuantic magnetic:

$$\vec{p}_B = m_l \frac{h}{2\pi} = m_l \hbar \qquad \text{(I.31)}$$

Din figura I.12 se poate calcula cosinusul unghiului α, astfel:

$$\cos\alpha = \frac{\vec{p}_B}{\vec{p}} = \frac{m_l \cdot \hbar}{l \cdot \hbar} = \frac{m_l}{l} \qquad \text{(I.32)}$$

Din acest raport se deduc imediat valorile pe care le poate lua numărul cuantic magnetic. Este cunoscut faptul că valorile pe care le poate lua cosinusul unui unghi variază între –1 și +1, ceea ce înseamnă că numărul cuantic magnetic poate lua valorile cuprinse între $-l$ și $+l$, adică $(2l+1)$ valori.

În figura I.13 sunt reprezentate momentele magnetice ale stărilor electronice corespunzătoare pentru n = 2, 3, și 4, iar l = 1, 2 și 3.

În primul caz, când n = 2 și l = 1, vectorul momentului magnetic poate avea trei orientări diferite: paralel, opus și perpendicular pe câmpul

magnetic $\vec{H}$, care se exprimă prin trei numere cuantice magnetice: +1, 0, -1.

Dacă n = 3, l = 2 momentul magnetic poate avea cinci orientări diferite: +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3.

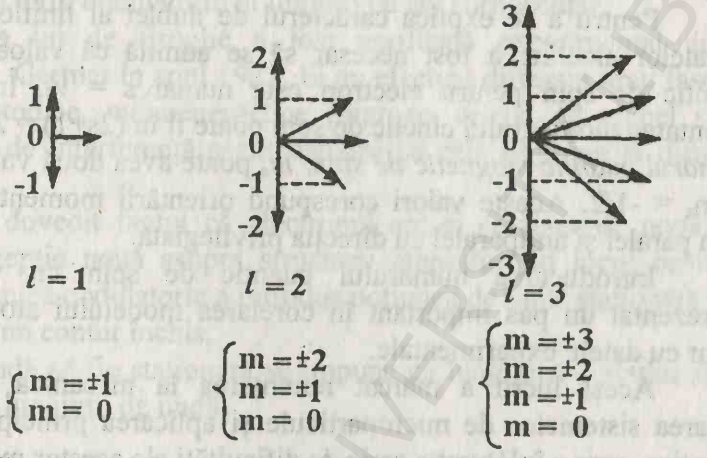


Figura I.13 *Reprezentarea momentelor magnetice ale stărilor electronice corespunzătoare pentru n = 2, 3, şi 4, iar l = 1, 2 şi 3.*

Pentru a îmbunătăți modelul atomic Bohr-Sommerfeld în ceea ce privește proprietățile atomilor, Stern şi Gerlach au realizat o serie de experiențe. Ei au trecut fascicule de atomi monovalenți printr-un câmp magnetic neomogen şi au observat că aceste fascicule se scindează în mai multe componente. Numărul acestor componente nu a putut fi explicat numai pe baza momentului magnetic orbital.

În vederea interpretării rezultatelor acestor experimente a fost necesară introducerea unui nou grad de libertate care să descrie starea electronului. Această proprietate a fost denumită *spinul electronic* şi este o proprietate caracteristică microparticulelor.

Mişcarea de spin creează şi ea un moment cinetic de spin care este cuantificat prin numărul cuantic de spin, s:

$$\vec{p}_s = s\frac{h}{2\pi} \qquad \text{(I.33)}$$

şi un moment magnetic de spin care este şi el cuantificat:

$$\vec{\mu}_s = 2s\mu_B \qquad \text{(I.34)}$$

Pentru a se explica caracterul de dublet al liniilor spectrale ale metalelor alcaline a fost necesar să se admită că valoarea numărului cuantic de spin pentru electron este numai s = ½. În acelaşi timp orientarea momentului cinetic de spin poate fi în (2s+1) = 2 moduri, adică *numărul cuantic magnetic de spin, m_s*, poate avea două valori: $m_s = +1/2$ şi $m_s = -1/2$. Aceste valori corespund orientării momentului cinetic de spin paralel şi antiparalel cu direcţia privilegiată.

Introducerea numărului cuantic de spin cu valoarea ½ a reprezentat un pas important în corelarea modelului atomic propus de Bohr cu datele experimentale.

Acest lucru a marcat renunţarea la mecanica clasică pentru tratarea sistemelor de microparticule şi aplicarea principiilor mecanicii cuantice, care a înlăturat o serie de dificultăţi ale acestor modele atomice.

I.4 Teoria mecanic–cuantică a atomilor

Modelul atomic Bohr-Sommerfeld a fost conceput pe baza transpunerii la scară microcosmică atomică a legilor mecanicii clasice privind mişcarea corpurilor în câmpul de forţe centrale. Acest model atomic nu a putut fi verificat experimental decât în cazul calculului energetic referitor la tranziţiile spectrale.

Deficienţele acestui model au fost înlăturate prin teoria mecanicii ondulatorii extinsă de către Louis de Broglie (1924), Heisenberg (1927) şi Schrödinger (1926) corpusculilor atomici.

Louis de Broglie a remarcat că prin analogie cu caracterul ondulatoriu al fotonului, şi electronului în mişcare trebuie să i se asocieze o undă, şi în general orice particulă elementară aflată în mişcare prezintă şi proprietăţi ondulatorii.

Unui corpuscul care are masa relativă ***m*** şi care se deplasează cu o viteză ***v***, îi este asociată o undă a cărei lungime de undă **λ** este dată de relaţia:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \qquad (I.35)$$

Această relație este cunoscută sub numele de ecuația lui de Broglie și corelează caracterul ondulatoriu al luminii cu cel corpuscular.

Ecuația lui de Broglie a fost verificată experimental de C. Davisson și L. Germer în anul 1927. Ei au efectuat difracția unui fascicul de radiații catodice, monoenergetice printr-un cristal de nichel și au obținut figuri de interferență asemănătoare cu cele obținute la difracția luminii.

Odată dovedit faptul că electronul are și caracter de undă, s-a impus o concepție nouă asupra structurii atomului. În locul orbitelor permise, mecanica ondulatorie a introdus noțiunea de undă staționară care se propagă pe un contur închis.

Pentru ca o undă să fie staționară se impune ca lungimea cercului să fie un multiplu al lungimii de undă:

$$2\pi r = n \cdot \lambda \qquad (I.36)$$

Înlocuind pe λ cu valoarea din ecuația (I.35) în această relație, se obține:

$$2\pi r = n\frac{h}{m \cdot v} \quad \text{sau} \quad m \cdot v \cdot r = n\frac{h}{2\pi} \qquad (I.37)$$

care nu este altceva decât prima condiție de cuantificare impusă de Bohr.

Mecanica ondulatorie introduce noțiunea de probabilitate. Starea electronului în atom nu mai poate fi reprezentată ca o mișcare a unei particule materiale de-a lungul unei anumite orbite. Mecanica ondulatorie caută numai probabilitatea ca electronul să existe în jurul nucleului și nu este interesată de poziția exactă a acestuia.

I.4.1 Principiul de incertitudine al lui Heisenberg

O particularitate care deosebește comportarea microparticulelor de cea a corpurilor macroscopice a fost reliefată de W. Heisenberg sub forma **principiului incertitudinii sau al nedeterminării.**

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În mecanica clasică, pentru a caracteriza mişcarea unui corp este suficient să se cunoască poziţia şi impulsul într-un moment dat. Dacă se încearcă să se determine poziţia electronului în atom, eroarea de determinare, Δx, nu poate fi mai mică decât lungimea de undă a luminii utilizate pentru determinarea poziţiei electronului:

$$\Delta x \geq \lambda \qquad \text{(I.38)}$$

Dacă în acelaşi timp se determină şi impulsul electronului $p = m \cdot v = \frac{h}{\lambda}$, eroarea care apare la determinarea impulsului nu poate fi mai mică decât $\frac{h}{\lambda}$:

$$\Delta p \geq \frac{h}{\lambda} \qquad \text{(I.39)}$$

Eroarea totală care apare la determinarea celor două mărimi este dată de produsul celor două erori şi are o valoare finită:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h \quad \text{sau} \quad \Delta E \cdot \Delta t \geq h \qquad \text{(I.40)}$$

Dacă eroarea în determinarea poziţiei electronului, Δx, se micşorează foarte mult, Δx →0, imprecizia în determinarea impulsului devine infinit de mare:

$$\Delta p = \frac{h}{\Delta x} \to \infty \qquad \text{(I.41)}$$

Dacă se determină cu o precizie foarte mare impulsul, Δp →0, eroarea în determinarea poziţiei electronului devine infinit de mare:

$$\Delta x = \frac{h}{\Delta p} \to \infty \qquad \text{(I.42)}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Este, deci, imposibil să se determine în acelaşi timp şi cu o precizie nelimitată o proprietate corpusculară (viteză, impuls) şi una ondulatorie (poziţie, frecvenţă).

I.4.2 Ecuaţia lui Schrödinger. Orbitali atomici

O serie de proprietăţi ale substanţelor au necesitat o modificare a teoriei cuantice vechi, introduse de Bohr.

Primele încercări de a lua în calcul aspectul ondulatoriu al electronului au fost făcute de L. de Broglie. Rezultatul la care a ajuns a condus la concluzia că în determinarea stărilor staţionare ale atomului de hidrogen este implicat şi caracterul ondulatoriu al electronului. Având în vedere acest rezultat, mecanica cuantică descrie mişcarea electronilor în jurul nucleului prin atribuirea unei funcţii de undă (Ψ). Această funcţie de undă este dependentă de poziţia electronului în spaţiul din jurul nucleului şi de timp.

Această funcţie are expresia:

$$\Psi(\vec{r},t) = \Psi_0 \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E\cdot t - \vec{r}\cdot\vec{p})} \qquad \text{(I.43)}$$

unde: Ψ_0 este amplitudinea; E- energia particulei; $\vec{p}$ - impulsul particulei; $\vec{r}$ - vectorul de poziţie.

Modulul pătratului funcţiei de undă este o măsură a probabilităţii de a găsi electronul într-un anumit element de volum, dV = dx.dy.dz:

$$\left|\Psi^2\right| dV = P \qquad \text{(I.44)}$$

Înlocuind pătratul modulului cu produsul dintre funcţia de undă, Ψ, şi conjugata sa, Ψ^*, se obţine:

$$P = \Psi . \Psi^* \, dV \qquad \text{(I.45)}$$

Probabilitatea de a întâlni electronul într-o unitate de volum din jurul nucleului este densitatea de probabilitate care este egală cu $\left|\Psi^2\right|$:

$$\frac{P}{dV} = \left|\Psi^2\right| = \Psi \cdot \Psi^* \qquad \text{(I.46)}$$

Probabilitatea existenței electronului este maximă (devine certitudine) dacă este satisfăcută condiția de normare:

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^2 dV = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi \cdot \Psi^* dV = 1 \qquad \text{(I.47)}$$

Funcția de undă trebuie să satisfacă și condiția de ortogonalitate:

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_i \cdot \Psi_k dV = 0 \qquad \text{(I.48)}$$

S-a dovedit că dacă un sistem există în stările Ψ_1, Ψ_2, ..., atunci el poate exista și într-o stare Ψ_n care provine prin combinarea stărilor cuantice anterioare

$$\Psi_n = \Psi_1 + \Psi_2 + ... \qquad \text{(I.49)}$$

Schrödinger, în anul 1926, a propus o ecuație cu derivate parțiale pentru funcția de undă asociată particulelor în mișcare nerelativistă, care se numește ***ecuație de undă.*** Prin rezolvarea acestei ecuații se obține funcția de undă Ψ.

Ecuația de undă se prezintă în două forme: *forma temporală* (când microparticula se mișcă în câmp de forțe dependente de timp) și *forma atemporală* (când microparticula se mișcă în câmp de forțe independente de timp).

Ecuația de undă este o ecuație fundamentală a mecanicii ondulatorii; ea nu se demonstrează riguros, ci este postulată și verificarea ei se face confruntând datele experimentale cu cele obținute pe baza ei.

Pentru a ajunge la ecuația de undă se scrie funcția de undă a particulelor libere sub forma:

BCU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\Psi(\vec{r},t)=\Psi_0\cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E\cdot t-\vec{r}\cdot\vec{p})}=e^{-\frac{i}{\hbar}E\cdot t}\cdot\Psi(\vec{r}) \tag{I.50}$$

în care s-a notat:

$$\Psi(\vec{r})=\Psi_0\cdot e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{r}\cdot\vec{p})} \tag{I.51}$$

şi reprezintă partea din funcţia de undă care depinde numai de coordonate şi se numeşte funcţie de undă atemporală.

Se aplică operatorul Laplace:

$$\Delta=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{I.52}$$

asupra funcţiei de undă când se va obţine:

$$\Delta\Psi=-\frac{1}{\hbar^2}\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)\Psi=-\frac{1}{\hbar^2}(m\cdot v)^2\Psi \tag{I.53}$$

Când un electron se află în mişcare liberă, energia lui potenţială este nulă, iar când este legat, el va avea o energie potenţială caracteristică.

$$\left(m\cdot v\right)^2=2m\cdot T \tag{I.54}$$

unde T este energia cinetică.

Înlocuind relaţia (I.54) în (I.53) se obţine:

$$\Delta\Psi=-\frac{2m\cdot T}{\hbar^2}\cdot\Psi \tag{I.55}$$

sau

$$\Delta\Psi+\frac{2m\cdot T}{\hbar^2}\Psi=0 \tag{I.56}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Înlocuind energia cinetică cu diferența dintre energia totală și cea potențială:

$$T = E - V$$

se obține:

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\Psi = 0 \qquad \text{(I.57)}$$

Această ecuație este ecuația de undă staționară a lui Schrödinger cu ajutorul căreia se pot calcula stările staționare ale atomilor.

Înlocuind valoarea lui ħ cu h/2π se obține o altă formă a acestei ecuații:

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\Psi = 0 \qquad \text{(I.58)}$$

Funcția de undă Ψ trebuie să satisfacă anumite condiții, și anume: să fie continuă, univocă, mărginită în tot spațiul și să se anuleze la infinit.

Funcțiile Ψ sunt soluții ale ecuației (I.58) numai pentru anumite valori ale energiei totale, E, numite *valori proprii*. Valorile corespunzătoare ale funcției de undă Ψ se numesc *funcții proprii*.

Pentru ca funcțiile de undă să fie soluții ale ecuației lui Schrödinger trebuie să mai satisfacă două condiții, și anume:

- condiția de ortogonalitate;
- condiția de normare.

a) *Condiția de ortogonalitate*

Dacă pentru valorile proprii E_n și E_m corespund funcțiile proprii Ψ_n și Ψ_m, cele două funcții satisfac relația:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n \Psi_m dV = 0 \qquad \text{(I.59)}$$

care reprezintă condiția de ortogonalitate, iar despre funcțiile care satisfac această relație se spune că sunt *ortogonale*.

Această condiție arată că, dacă particula se află precis în starea cuantică *n*, ea nu se mai poate afla simultan și într-o altă stare cuantică *m*.

b) Condiția de normare

În cazul în care m = n, integrala din condiția de ortogonalitate diferă de zero și devine egală cu unitatea:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n \Psi_n^* dV = 1 \qquad \text{(I.60)}$$

O astfel de integrală reprezintă condiția de normare, iar funcțiile Ψ_n care îndeplinesc această condiție se numesc *funcții normate.*

Dacă $\Psi_1, \Psi_2, ... \Psi_n$ sunt soluții independente ale ecuației de undă, atunci orice combinare liniară de forma

$$a_1 \Psi_1 + a_2 \Psi_2 + ... + a_n \Psi_n$$

în care $a_1, a_2 ..... a_n$ sunt constante, satisface ecuația și constituie o soluție mai generală. Acesta este așa-numitul principiu al suprapunerii stărilor, conform căruia un sistem cuantic ce se află în mai multe stări Ψ_n se mai poate afla și în starea Ψ, rezultată prin suprapunerea celor inițiale.

În forma operatorială, ecuația de undă staționară se obține luând în considerare operatorul energiei totale, $\hat{H}$, cu ecuația care-i dă funcțiile și valorile proprii:

$$\hat{H} \cdot \Psi = E \cdot \Psi \qquad \text{(I.61)}$$

Ψ – funcția proprie a operatorului $\hat{H}$,
E – valoarea proprie a operatorului $\hat{H}$.

Operatorial:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \qquad \text{(I.62)}$$

$$\hat{T} = \frac{1}{2m}\left(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2\right) \qquad \text{(I.63)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

După calcule, rezultă:

$$\hat{T} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \cdot \Delta \tag{I.64}$$

În final, rezultă pentru operatorul $\hat{H}$ expresia:

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \cdot \Delta + V \tag{I.65}$$

Înlocuind în relația (I.62) rezultă:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta\Psi + V \cdot \Psi = E \cdot \Psi \tag{I.66}$$

sau

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta\Psi + V \cdot \Psi - E \cdot \Psi = 0 \tag{I.67}$$

În final, se obține:

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V) \cdot \Psi = 0 \tag{I.68}$$

care este de fapt ecuația de undă staționară a lui Schrödinger.

Ecuația lui Schrödinger se rezolvă mai ușor în coordonate sferice. Coordonatele carteziene sunt legate de coordonatele sferice, r, θ și φ prin relațiile:

$$x = r.\sin\theta.\cos\varphi$$
$$y = r.\sin\theta.\sin\varphi$$
$$z = r.\cos\theta$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

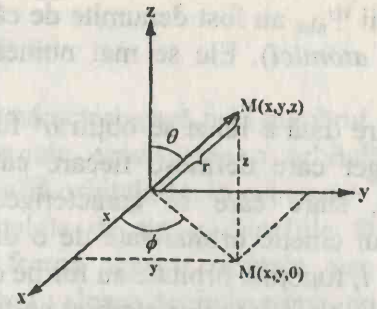


Figura I.14 *Trecerea de la coordonatele carteziene la coordonate polare sferice.*

Înlocuind coordonatele carteziene x, y, z cu cele polare r, θ, φ, funcția Ψ(x,y,z) devine Ψ(r,θ, φ), iar ecuația lui Schrödinger pentru atomul de hidrogen a cărui energie potențială este $V = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$, devine:

$$\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial\Psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\Psi=0 \quad \text{(I.69)}$$

Funcțiile proprii pentru electronul din atomul de hidrogen sunt date de produsul soluțiilor unor ecuații în Φ(φ), Θ(θ) și R(r):

$\Phi_m(\varphi) = N_m \cdot e^{\pm im\varphi}$, N = factor de normare

$\Theta_{ml}(\theta) = N_{ml}.P_l^{|m|}(x)$, $P_l^{|m|}(x)$ - polinoamele lui Legendre

$R_{nl}(r) = N_{nl}.e^{-r/nr_o}.\rho^l.L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$, $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ – polinom asociat a lui Laguerre

$$\Psi_{nlm} = N_{ml}N_m N_{nl}P_l^{|m|}(x)\cdot e^{\pm im\varphi}\cdot e^{-r/nr_0}\cdot\rho^l\cdot L_{n+1}^{2l+1}(\rho) \quad \text{(I.70)}$$

BCU IASI CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

Astfel de funcţii Ψ_{nlm} au fost denumite de către Mulliken ***orbitale atomice*** (sau ***orbitali atomici***). Ele se mai numesc şi funcţii de undă spaţiale.

Pentru o valoare dată a lui n se obţin n^2 funcţii Ψ_{nlm}, soluţii ale ecuaţiei lui Schrödinger care definesc fiecare câte o stare posibilă a electronului în atom, stare care se caracterizează printr-o anumită orientare a momentului cinetic orbital faţă de o direcţie privilegiată. În funcţie de valoarea lui l, funcţiile orbitale au forme diferite.

Notarea simbolică a orbitalilor atomici se face utilizând ca indici ai funcţiei de undă valorile numărului cuantic principal, n, secundar, l, şi magnetic m. De exemplu, notaţia Ψ_{311} corespunde orbitalului atomic caracterizat de numărul cuantic principal n =3, numărul cuantic secundar $l = 1$ şi respectiv numărul cuantic magnetic m = 1.

Între numerele cuantice şi numărul de orbitale atomice există o anumită corelaţie redată în tabelul I.1.

Pentru a reprezenta grafic funcţia de undă Ψ, se reprezintă separat partea radială şi cea unghiulară. Partea radială a funcţiei de undă determină existenţa unor sfere nodale cu o rază finită în care funcţia de undă se anulează. Sferele nodale sunt zone în jurul nucleului pe care electronul le evită. La trecerea de la o sferă nodală la alta funcţia de undă Ψ îşi modifică semnul. Funcţiile Φ şi Θ determină reprezentarea unghiulară indicând simetria orbitalelor. Suprafeţele nodale apar şi în cazul reprezentării unghiulare.

Tabelul I.1 Corelaţia care există între numerele cuantice şi numărul de orbitale atomice.

Valori ale numerelor Cuantice			Numărul de orbitale pentru o valoare a lui l	Numărul de orbitale pentru o valoare a lui n
n	l	M	$2l+1$	n^2
1	0	0	1	1
2	0	0	1	4
	1	-1,0,+1	3	
3	0	0	1	9
	1	-1,0,+1	3	
	2	-2,-1,0,+1,+2	5	

Orbitalii de tip s

Orbitalele s se caracterizează prin numărul cuantic secundar $l = 0$. În fiecare strat electronic există câte o orbitală s. Astfel, în stratul electronic cu n = 1 se află orbitala 1s, în cel cu n = 2 orbitala 2s ş.a.m.d.

La toate orbitalele de tip s, funcţiile Φ şi Θ se reduc la o constantă, de aceea forma acestor orbitale este determinată doar de funcţia radială R, a cărei valoare depinde numai de distanţa de la electron la nucleu.

Pentru atomul de hidrogen în stare fundamentală corespunde orbitala 1s.

$$n = 1, l = 0, m = 0, \quad \Psi_{100}$$

$$\Psi_{100} = R = N.e^{-r/nr_o} \tag{I.71}$$

în care $r_0 = r_1$ şi reprezintă raza primei orbite a lui Bohr.

Ca şi funcţia de undă, densitatea de probabilitate

$$\Psi_{100}.\Psi_{100}^{*} = \Psi_{100}^{2} = N^2.e^{-2r/r_1} \tag{I.72}$$

depinde numai de r, scăzând exponenţial cu acest parametru.

În figura I.15 sunt redate reprezentările grafice pentru funcţiile de undă, densitatea de probabilitate şi densitatea de probabilitate radială în funcţie de r, pentru orbitalele 1s, 2s şi 3s.

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

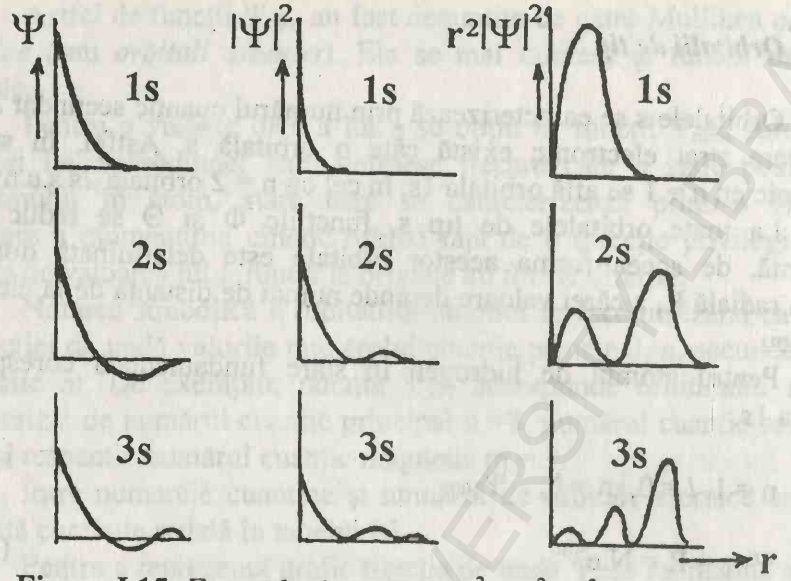


Figura I.15 *Funcțiile de undă Ψ, Ψ² și $r^2|\Psi|^2$ în funcție de r, pentru orbitalele 1s, 2s, 3s.*

Orbitalii de tip s au simetrie sferică și nu sunt influențați de un câmp exterior. Grafic se reprezintă o secțiune în sferă care este un cerc. Cercurile delimitează zone în care avem probabilitate maximă de existență a electronilor.

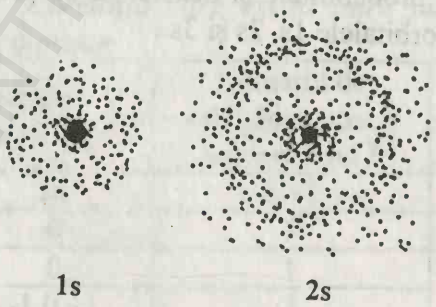


Figura I.16 *Reprezentarea orbitalilor 1s și 2s.*

BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Orbitalii de tip p

Aceşti orbitali se caracterizează prin numărul cuantic secundar l = 1. Pentru această valoare, în expresia funcţiilor proprii apar funcţii trigonometrice, care pentru anumite valori ale unghiului θ sau φ se anulează determinând suprafeţe nodale exterioare. Anularea se produce în dreptul nucleului, care este cuprins astfel în planul nodal. Orbitalii de tip p au o simetrie bilobară, semnul funcţiei de undă schimbându-se în cei doi lobi şi ele apar începând cu nivelul n = 2.

Pentru a reprezenta grafic aceşti orbitali se foloseşte sistemul de axe bidimensional, în care se presupune că direcţia câmpului exterior ce acţionează asupra sistemului este axa Oz. În figura I.17 sunt reprezentaţi orbitalii 2p, care în funcţie de cele trei valori ale numărului cuantic magnetic (-1,0,+1) au orientări diferite.

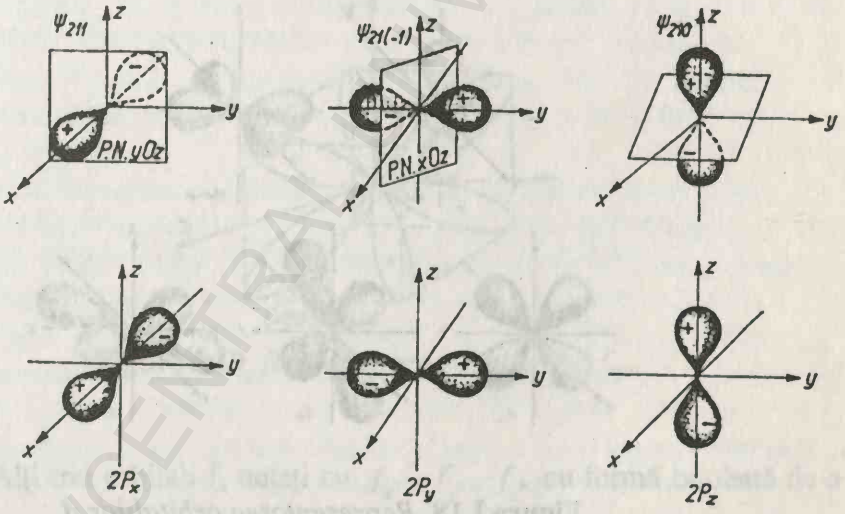


Figura I.17 *Reprezentarea orbitalilor 2p.*

Orbitalii de tip p sunt în număr de trei, au o simetrie axială şi prezintă câte doi lobi simetrici, despărţiţi printr-un plan nodal.

La traversarea unei suprafeţe nodale funcţia proprie îşi schimbă semnul. Unul din lobii orbitalului p corespunde regiunii în care funcţia proprie este pozitivă, iar celălalt, regiunii în care aceasta este negativă.

Orbitalii de tip d

Orbitalii de tip d se caracterizează prin numărul cuantic secundar $l = 2$. În acest caz funcţiile proprii conţin un produs de două funcţii trigonometrice, fiecare anulându-se pentru o anumită valoare a unghiului θ sau φ. Apar două planuri nodale perpendiculare între ele pentru fiecare orbital d. Funcţia de undă îşi schimbă semnul în fiecare lob. Deoarece numărul cuantic magnetic ia cinci valori (-2,-1,0,+1,+2) rezultă cinci orbitali de tip d.

În câmp magnetic slab patru orbitali d rămân nemodificaţi, iar cel de-al cincilea este puternic deformat $-d_z^2$. El are doi lobi în jurul axei Oz, mult extinşi în direcţia câmpului, iar partea transversală, respectiv ceilalţi doi lobi de pe axa Ox sunt mult comprimaţi.

În figura I.18 sunt reprezentaţi orbitalii de tip d.

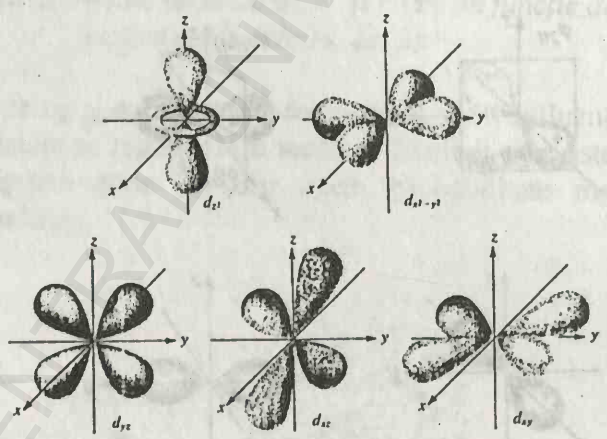


Figura I.18 *Reprezentarea orbitalilor d.*

Orbitalul $3d_{x^2-y^2}$ prezintă doi lobi orientaţi în jurul axei Ox şi alţi doi lobi în jurul axei Oy. Ceilalţi trei orbitali $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ sunt formaţi din câte doi lobi orientaţi în planele xOy, xOz şi respectiv yOz sub unghiuri de 45° faţă de axele respective.

Orbitalii de tip f

Începând cu al patrulea strat, n = 4, pe lângă orbitalii deja menționați de tip s, p și d apare substratul 4f care este caracterizat de numărul cuantic secundar l = 3, iar numărul cuantic magnetic admite șapte valori: -3,-2,-1,0,+1,+2,+3 valori care determină șapte orbitali de tip f. Funcția de undă în acest caz conține un produs de trei funcții trigonometrice, deci se poate anula de trei ori, fapt ce corespunde la existența a trei planuri nodale (8 lobi). Reprezentarea orbitalilor de tip f octolobari corespunde orientării celor 8 lobi după colțurile unui cub. În figura I.19 este redată reprezentarea orbitalului f_{xyz}. Trei orbitali f_ε notați cu $f_z(x^2\text{-}y^2)$, $f_x(z^2\text{-}y^2)$, $f_y(x^2\text{-}z^2)$ se deosebesc de orbitalul f_{xyz} printr-o altă orientare a cubului în sistemul de axe de coordonate și anume axele de coordonate trec prin cele două muchii opuse ale cubului de înscriere.

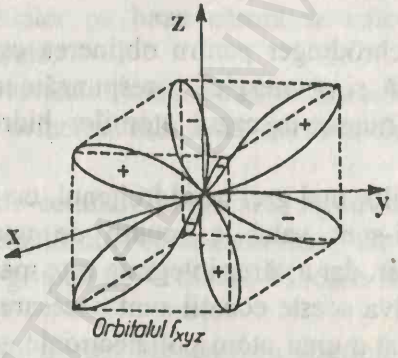


Figura I.19 *Reprezentarea orbitalului f_{xyz}.*

Alți trei orbitali f_δ notați cu f_{x^3}, f_{y^3}, f_{z^3} au formă bilobară de-a lungul unei axe cu două inele în plane perpendiculare paralele. Orbitalul f_{z^3} este reprezentat în figura I.20.

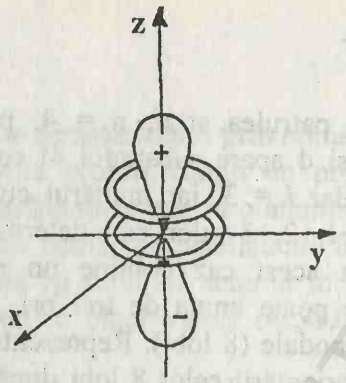


Figura I.20 *Reprezentarea orbitalului* f_{z^3}.

Energia orbitalilor dintr-un strat dat, *n*, creşte în ordinea:

$$ns < np < nd < nf$$

Ecuaţia lui Schrödinger pentru obţinerea expresiilor matematice ale funcţiilor de undă şi a energiei corespunzătoare fiecărui orbital se poate rezolva exact numai în cazul atomilor hidrogenoizi care au un singur electron.

În cazul atomilor mai grei ca hidrogenul, cu mai mulţi electroni – atomi polielectronici-sunt valabile ecuaţii de undă asemănătoare cu ecuaţia lui Schrödinger, dar a căror integrare este mai dificilă.

Pentru a rezolva aceste ecuaţii sunt necesare anumite aproximări. Descrierea matematică a unui atom polielectronic este destul de dificilă. Fiecare electron se află concomitent sub influenţa atracţiei nucleului său şi sub influenţa respingerii electrostatice a tuturor celorlalţi electroni situaţi între nucleu şi electronul luat în discuţie.

Forţele de atracţie nucleu – electroni sunt cele care domină, fapt ce asigură stabilitatea atomilor.

Dintre metodele de aproximare la care se recurge se pot aminti: metoda aproximaţiilor succesive, Hartree-Fock şi metoda efectului de ecranare propusă de Slater şi care este destul de intuitivă.

Slater consideră că într-un atom polielectronic se poate aprecia că fiecare electron este atras de nucleu nu cu întreaga sa sarcină, ci cu o *sarcină efectivă* care este mai mică decât sarcina reală. Acest lucru ar

echivala cu faptul că între electronul considerat şi nucleu ar exista un „ecran" negativ.

Prin această metodă se apreciază efectul de ecranare produs de acest „ecran". Acest efect este evaluat prin constanta de ecranare, σ, care indică diminuarea atracţiei electrostatice a sarcinii nucleare, Z, pentru electronul considerat.

Altfel spus, un electron va fi atras de nucleu prin sarcina nucleară efectivă, Z_{ef}:

$$Z_{ef} = Z - \sigma \qquad (I.73)$$

Constanta de ecranare se calculează cu ajutorul unor reguli stabilite pe baza unor date experimentale.

Slater a împărţit orbitalele atomice în funcţie de capacitatea lor de ecranare în mai multe grupuri de ecranare, astfel: 1s, 2s şi 2p, 3s şi 3p, 3d, 4s şi 4p,4d,....

Regulile lui Slater pe baza cărora se calculează constanta de ecranare sunt următoarele:

- Contribuţia la ecranare a electronilor care sunt caracterizaţi de un număr cuantic principal mai mare decât al electronului considerat se neglijează.
- Coeficientul de ecranare al fiecărui electron din acelaşi grup de ecranare cu electronul considerat este de 0,35. Excepţie fac electronii din grupul de ecranare 1s care se ecranează unul pe celălalt cu 0,30.
- Electronii s sau p sunt ecranaţi cu coeficientul 0,85 de fiecare electron dintr-un strat anterior (n-1), şi cu coeficientul 1 de fiecare electron din straturile mai profunde.
- Electronii d sunt ecranaţi cu coeficientul 1 de fiecare electron din grupurile de ecranare precedente.

În vederea stabilirii succesiunii energetice a orbitalilor atomici se calculează valoarea Z_{ef} pentru fiecare tip de orbital. Electronul distinctiv se va plasa în acel orbital atomic pentru care Z_{ef} are valoare mai mare, deoarece electronii din acel orbital sunt mai puternic atraşi de nucleu.

Exemple:

K: Z = 19, al 19-lea electron al K, electronul distinctiv, ar putea fi plasat în orbitalul 3d; în realitate el ocupă orbitalul 4s:

$Z = 19$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^1}$, $\sigma_{3d} = 18x1 = 18$, $Z_{ef} = 19-18 = 1$
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^1}$, $\sigma_{4s} = 8x0,85+10x1 = 16,8$, $Z_{ef} = 2,2$

$$Z_{ef,4s} > Z_{ef,3d}$$

Sc: $Z = 21$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^1} 4s^2$, $\sigma_{3d} = 18x1 = 18$, $Z_{ef} = 3$
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 \underline{4s^2}$, $\sigma_{4s} = 1x0,35 + 9x0,85 + 10x1 = 18$, $Z_{ef} = 3$

Electronul distinctiv este plasat în orbitalul 3d pentru că are energia mai mică decât orbitalul 4s.

I.5 Repartizarea electronilor în învelişul electronic

Configuraţia electronică a unui element reprezintă dispunerea electronilor dintr-un atom al acestui element în orbitalii atomici într-o ordine bazată pe reguli bine stabilite. Configuraţia electronică a elementelor prezintă o importanţă deosebită pentru clasificarea acestora, dar şi la stabilirea proprietăţilor fizice şi chimice ale acestora.

Realizarea învelişului electronic al elementelor se bazează pe informaţiile desprinse din studiul spectrelor optice şi al spectrelor de raze X. Spectrele optice redau informaţii cu privire la electronii periferici în timp ce spectrele de raze X reflectă structura straturilor electronice mai profunde.

a) *Principiul energiei minime*. Conform acestui principiu electronii unui atom se vor plasa mai întâi în acele orbitale atomice care au energia cea mai joasă. Această energie este determinată doar de numerele cuantice principal, *n*, şi secundar, *l*. Orbitalii aceluiaşi substrat, care au acelaşi *n* şi acelaşi *l*, au aceeaşi energie şi ei reprezintă nivelele energetice degenerate sau stări degenerate.

Ordinea crescătoare a energiei orbitalilor atomici se stabileşte pe baza regulii (n+*l*) care se mai numeşte şi regula lui Klechkovski. Astfel:

- orbitalul atomic caracterizat de valoarea minimă a sumei (n+*l*) are şi energia minimă;
- dacă doi sau mai mulţi orbitali au aceeaşi valoare a sumei (n+*l*), energia minimă corespunde aceluia care este caracterizat de valoarea cea mai mică a numărului cuantic principal.

Exemplu:

Orbitalul	n+*l*	
3d	3+2=5	
4s	4+0=4	$E_{4s} < E_{3d}$
3d	3+2 =5	
4p	4+1 = 5	se ocupă 3d
4f	4+3 = 7	
6s	6+0 = 6	$E_{6s} < E_{4f}$

Există două abateri de la această regulă, la elementul Z = 57 (La), unde după ocuparea orbitalului 6s cu doi electroni următorul electron se plasează în orbitalul 5d şi abia apoi la următoarele elemente începe ocuparea cu electroni a orbitalelor 4f. Aceeaşi abatere este la elementul analog lantanului, actiniul (Z = 89), unde electronul se plasează în orbitalul 6d şi numai după aceea se ocupă orbitalul 5f.

Această regulă se poate ilustra şi grafic în figura I.21.

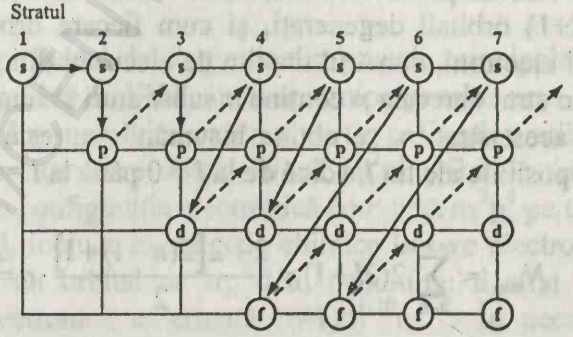


Figura I.21 *Schema succesiunii energetice a orbitalilor atomici.*

b) *Principiul excluziunii al lui Pauli* precizează că într-un atom nu pot exista doi electroni cu toate numerele cuantice identice, electronii trebuind să difere cel puțin printr-un număr cuantic. Ca o consecință a acestui principiu este faptul că un orbital atomic nu poate fi ocupat decât cu maximum doi electroni, care trebuie să aibă spin opus, numindu-se electroni cuplați. Un orbital ocupat cu doi electroni cuplați se reprezintă $\boxed{\uparrow\downarrow}$, iar un orbital ce conține numai un singur electron se simbolizează astfel: $\boxed{\uparrow}$

c) *Regula lui Hund sau regula multiplicității maxime* precizează că orbitalii cu energie egală se ocupă mai întâi cu câte un electron cu spin paralel, după care urmează ocuparea fiecărui orbital cu cel de-al doilea electron de spin opus.

Semiocuparea orbitalilor de același tip conduce la o configurație electronică stabilă. Stabilitatea cea mai mare a configurației electronice se obține în cazul în care toți electronii sunt cuplați într-un subnivel.

Pe baza stabilității mai mari obținută la semiocuparea sau ocuparea completă a orbitalilor unor subnivele, se pot explica abaterile întâlnite în cazul cromului și molibdenului cu configurația stratului de valență $(n-1)d^5ns^1$, dar și cele de la cupru, argint și aur cu configurația electronică $(n-1)d^{10}ns^1$.

Pentru a obține configurațiile electronice ale elementelor, pe lângă principiile enumerate anterior trebuie să se aibă în vedere și faptul că numărul de electroni dintr-un substrat și respectiv dintr-un strat nu poate depăși o valoare maximă, valoare ce poate fi calculată. Astfel, un substrat care se caracterizează printr-o valoare dată a numărului cuantic secundar, l, conține $(2l+1)$ orbitali degenerați, și cum fiecare orbital poate avea maximum doi electroni, numărul maxim de electroni dintr-un substrat va fi: $2(2l+1)$. Un strat oarecare n conține n substraturi și numărul maxim de electroni din acest strat, n, se obține însumând expresia $2(2l+1)$ pentru toate valorile posibile ale lui l, adică de la $l = 0$ până la $l = (n-1)$.

$$N_{max} = \sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l+1) = \frac{2+2[2(n-1)+1]}{2} \cdot n = 2n^2$$

Fiecare element are configurația electronică a elementului situat înaintea sa la care se adaugă un electron numit *electron distinctiv*. Numărul total de electroni care se găsesc într-un anumit substrat se notează ca exponent la litera care indică tipul de orbital din acel substrat. De exemplu, notația $2p^4$ indică faptul că în orbitalii de tip p din al doilea substrat există patru electroni.

Uneori configurația electronică a unui element se reprezintă prin simbolul gazului rar anterior, scris între paranteze pătrate, după care se scriu simbolurile orbitalilor exteriori cu numărul respectiv de electroni.

Pentru perioada a doua a sistemului periodic se obțin următoarele configurații electronice:

^{3}Li: [He] $2s^1$ ^{7}N: [He] $2s^22p^3$

^{4}Be:[He] $2s^2$ ^{8}O: [He] $2s^22p^4$

^{5}B : [He]$2s^22p^1$ ^{9}F: [He] $2s^22p^5$

^{6}C: [He]$2s^22p^2$ ^{10}Ne: [He] $2s^22p^6$

În funcție de tipul orbitalului atomic în care se plasează electronul distinctiv elementele chimice se clasifică în blocuri de elemente, astfel: blocul s, blocul p, blocul d și blocul f.

Blocul s. Din acest bloc de elemente fac parte elementele din grupele IA și IIA. Aceste elemente au electronul distinctiv situat într-un orbital exterior de tip s, iar configurațiile electronice exterioare ale învelișului electronic sunt:

$(n-1)s^2p^6ns^1$ – metalele alcaline, cu excepția litiului ($2s^1$);

$(n-1)s^2p^6ns^2$ – metalele alcalino-pământoase, cu excepția beriliului ($2s^2$);

Blocul p. Restul de elemente din grupele principale, începând de la grupa IIIA și până la VIIA, inclusiv grupa gazelor rare, au electronul distinctiv situat într-un orbital exterior de tip p. Configurațiile electronice ale învelișurilor exterioare sunt de tipul: ns^2p^{1-6}. Gazele rare se remarcă prin faptul că au configurația electronică completă ns^2p^6 pe ultimul strat.

Blocul d. include elementele chimice la care electronul distinctiv este plasat într-un orbital de tip d al penultimului strat și care au o configurație electronică exterioară $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$. În această clasă de elemente sunt cele din grupele IIIB – VIIIB, precum și metalele din grupa IB.

Metalele din grupa IIB (Zn, Cd, Hg) nu sunt metale tranziţionale în adevăratul sens al cuvântului deoarece au orbitalii (n-1)d complet ocupaţi, dar se studiază împreună cu metalele tranziţionale datorită tendinţei lor pronunţate de a forma compuşi coordinativi.

Blocul f. conţine lantanoidele şi actinoidele, elemente la care electronul distinctiv ocupă un orbital de tip f al antepenultimului strat; cu unele excepţii au următoarea configuraţie electronică exterioară: $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^{1}ns^{2}$.

I.6 Nucleul atomic

I.6.1 Structura şi caracteristicile de bază ale nucleului atomic

Primele informaţii despre existenţa nucleului atomic datează din experienţa lui Rutherford (1911) care a descoperit că o parte din particulele α emise de o sursă de radiu, la trecerea prin foiţe metalice foarte subţiri sunt deviate din drumul lor cu un unghi foarte mare, ca şi când ar fi respinse de un câmp electric concentrat într-un volum foarte mic, de masă foarte mare.

Modelul planetar al atomului emis de către N. Bohr şi îmbunătăţit de Sommerfeld are la bază premisa concentrării masei şi a sarcinilor pozitive dintr-un atom în nucleul acestuia.

Dezvoltarea mecanicii cuantice de către Schrödinger, Bohr, Heisenberg a permis rezolvarea unor probleme privind structura nucleului şi elaborarea modelelor nucleare.

Până la descoperirea neutronului s-a presupus pe baza fenomenului de radioactivitate că nucleul atomic este alcătuit din protoni în număr egal cu masa atomică A şi electroni, în număr egal cu diferenţa (A – Z), dat fiind faptul că acestea erau singurele particule elementare care se cunoşteau la acea vreme.

Această ipoteză a fost infirmată de faptul că momentul magnetic nuclear prezenta valori foarte mici. Un alt fapt care infirmă această ipoteză este faptul că lungimea de undă asociată electronului depăşeşte cu mult dimensiunea nucleului.

În 1931, Chadwick a pus în evidenţă o nouă particulă elementară care intră în componenţa nucleului atomic, *neutronul*, care are masa apropiată de cea a protonului, dar este lipsită de sarcină electrică.

În prezent, este admis faptul că nucleele atomice sunt alcătuite din neutroni şi protoni, particule reciproc transformabile, considerate ca două stări ale aceleiaşi particule elementare: nucleonul.

Nucleele se caracterizează prin numărul de protoni şi prin numărul de masă A. Numărul de protoni este egal cu numărul de ordine Z al elementului respectiv, iar numărul de masă A este egal cu suma protonilor şi a neutronilor care intră în componenţa nucleului.

$$A = Z + N$$

O specie de atomi care se caracterizează prin aceeaşi valoare a numărului atomic Z (au acelaşi număr de protoni în nucleu) formează un *element chimic*. Fiecărui element chimic i s-a atribuit un simbol chimic care este alcătuit din una sau cel mult două litere din alfabetul latin, litere care fac parte din denumirea elementului în limba latină.

Totuşi, există atomi care, cu toate că au acelaşi număr atomic, Z, se deosebesc prin numărul de neutroni din nucleu, adică diferă prin numărul de masă A. Aceste specii poartă denumirea de *izotopi*.

Încercările de a determina cât mai exact dimensiunile nucleului au întâmpinat numeroase dificultăţi, datorită faptului că un sistem cuantic este supus principiului de nedeterminare al lui Heisenberg. În consecinţă, dimensiunea nucleară nu se poate determina cu precizie, deoarece suprafaţa nucleară nu este perfect determinată.

Există mai multe metode experimentale pentru determinarea dimensiunilor nucleului care conduc la rezultate aproape identice, ordinul de mărime fiind mereu acelaşi.

Metodele de determinare se clasifică în două grupe, în funcţie de natura procesului de interacţiune care are loc în procesul de măsurare: *metode nucleare*, prin care se determină valoarea razei nucleare, care exprimă raza de acţiune a forţelor nucleare dintre nucleoni, şi *metode electromagnetice* prin care se obţine raza distribuţiei sarcinii electrice a nucleului, ca efect al acţiunii electrostatice a protonilor.

Raza nucleului se calculează după formula:

$$R = R_0 \cdot A^{1/3} \quad \text{(cm)} \qquad \text{(I.74)}$$

unde R_0 este unitatea de rază nucleară. Această relaţie a fost stabilită de Hofstadter.

Considerând nucleele de formă sferică, volumul lor este

$$V = \frac{4}{3}\pi R_0^3 A \qquad \text{(I.75)}$$

Deoarece numărul de masă este egal cu numărul de particule din nucleu, volumul unei particule nucleare va fi:

$$v = \frac{V}{A} = \frac{4}{3}\pi R_0^3 \qquad \text{(I.76)}$$

independent de natura nucleului precum şi de poziţia particulelor în nucleu. Deci, nucleul este incompresibil, din acest punct de vedere el este asemănător cu o picătură de lichid a cărei densitate este:

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{A}{\frac{4}{3}\pi R_0^3} = 1{,}5 \cdot 10^{17} \quad \text{Kg/m}^3 \qquad \text{(I.77)}$$

Densitatea este o mărime constantă, independentă de natura nucleului şi are o valoare extrem de mare.

Măsurători precise ale masei nucleelor au arătat că masa nucleelor este întotdeauna ceva mai mică decât suma maselor nucleonilor care intră în componenţa acestora.

Diferenţa dintre masa calculată prin suma maselor nucleonilor ($m_c = Z.m_p + (A-Z).m_n$) şi masa măsurată de spectrografele de masă (m_N) se numeşte defect de masă şi se notează Δm.

Energia de legătură a nucleului se notează ΔW şi reprezintă energia care se consumă pentru a desface nucleul în nucleonii constituenţi sau energia care se degajă la constituirea nucleului din nucleonii care se află iniţial la distanţe mai mari unul de altul.

$$\Delta W = \Delta m \cdot c^2 = \left[m_N - Z \cdot m_p - (A-Z) \cdot m_n \right] \qquad \text{(I.78)}$$

BCU IAŞI UNIVERSITY LIBRARY

Energia de legătură specifică sau energia de legătură pe nucleon este raportul dintre energia de legătură a nucleului şi numărul de masă al acestuia:

$$\varepsilon = \frac{|\Delta W|}{A} \qquad (I.79)$$

Această energie reprezintă de fapt lucrul mecanic care se efectuează pentru a extrage un nucleon din nucleu fără a-i atribui în plus o energie cinetică.

Eroarea de determinare a defectului de masă variază în limite foarte largi şi de aceea s-a introdus fracţiunea de îngrămădire P, definită prin relaţia:

$$P = \frac{M - A}{A} \qquad (I.80)$$

unde: M –masa atomică, A – numărul de masă.

Din interpretarea variaţiei fracţiei de îngrămădire cu numărul de masă (fig. I.22) s-au obţinut primele indicaţii calitative privind stabilitatea nucleară.

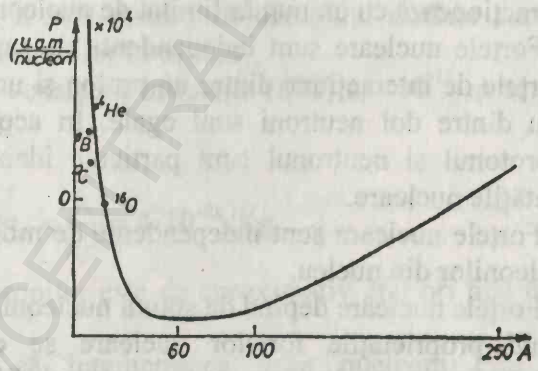


Figura I.22 *Variaţia fracţiunii de îngrămădire (P) cu numărul de masă (A).*

Din această reprezentare se observă că pentru elementele uşoare P scade rapid, se anulează la valoarea A = 16 ($_8{}^{16}O$), după care devine negativă atingând o valoare minimă pentru A ≈60, după care creşte

monoton, anulându-se la A = 190 şi devine din nou pozitivă pentru nucleele grele. Valorile negative ale fracţiunii de îngrămădire indică o stabilitate nucleară mare, iar valorile pozitive sunt caracteristice nucleelor mai puţin stabile.

I.6.2 Forţele nucleare. Stabilitatea nucleului

Pe lângă forţele de repulsie electrostatică care se manifestă între protoni, trebuie să se exercite şi forţe de atracţie între nucleoni, forţe care să asigure stabilitatea nucleului atomic. Aceste forţe de atracţie au fost numite *forţe nucleare*.

Pe cale experimentală au fost stabilite următoarele proprietăţi ale forţelor nucleare:

1. Au o rază de acţiune foarte mică (aproximativ 10^{-15}m), fapt ce rezultă din experienţele de difuzie a particulelor α şi a neutronilor de către nuclee.
2. Au o intensitate foarte mare, fapt ce rezultă din valoarea foarte mare a energiei de legătură a nucleului.
3. Valoarea constantă a energiei medii de legătură pe nucleon pentru majoritatea nucleelor elementelor chimice arată că forţele nucleare au proprietatea de saturaţie. Saturaţia forţelor nucleare constă în faptul că un nucleon interacţionează cu un număr limitat de nucleoni, vecini cu el.
4. Forţele nucleare sunt independente de sarcina electrică a nucleonilor. Forţele de interacţiune dintre un proton şi un neutron, dintre doi protoni sau dintre doi neutroni sunt egale. În acest fel, se poate considera că protonul şi neutronul sunt particule identice în ceea ce priveşte proprietăţile nucleare.
5. Forţele nucleare sunt independente de momentele cinetice orbitale ale nucleonilor din nucleu.
6. Forţele nucleare depind de spinul nucleonilor.

Analizând proprietăţile forţelor nucleare se constată că ele constituie o categorie aparte de forţe, care sunt total diferite de cele de natură electrică, magnetică sau gravitaţională.

Fizicianul japonez Yukawa a elaborat în anul 1935 aşa-numita *teorie mezonică* a forţelor nucleare.

Forţele nucleare ar putea fi considerate ca derivând dintr-un potenţial nuclear $V = V_0 f(r/r_0)$ unde r este distanţa până la nucleonul generator de câmp, iar V_0 şi r_0 sunt două constante.

Yukawa consideră că interacţiunea dintre două sarcini electrice se face prin schimbul între ele al unui foton. El consideră că interacţiunea dintre nucleoni se realizează prin schimbul „virtual" între ei al unor particule ipotetice „virtuale" pe care le-a denumit *mezoni*, mai târziu numite mezoni π sau pioni.

Schimbul se numeşte „virtual" şi mezonii „virtuali" deoarece procesele de schimb sunt foarte rapide şi nu pot fi puse în evidenţă experimental.

Potenţialul lui Yukawa poate fi scris sub forma:

$$V(r) = \frac{q}{r}\exp(-k_0 \cdot r) \tag{I.81}$$

unde q semnifică sarcina mezonică, iar

$$\frac{1}{k_0} = \frac{\hbar}{m_\pi \cdot c} = r_0 \tag{I.82}$$

unde m_π este masa mezonilor π.

Mezonii π sunt cuante ale câmpului nuclear care caracterizează interacţiunea nucleonilor în nucleu.

Dacă se consideră în relaţia (I.82) $r_0 \approx 10^{-15}$ m se poate afla masa mezonilor astfel:

$$m_\pi = \frac{\lambda\!\!\!^{-}}{r_0 c} = 4 \cdot 10^{-28} \text{ Kg}$$

adică, masa mezonilor este de aproximativ 260 ori mai mare decât masa electronului.

Ipoteza că interacţiunea între nucleoni este asigurată prin schimbul de mezoni π neutri explică independenţa de sarcină a forţelor nucleare, caracterul atractiv al acestora precum şi raza lor mică de acţiune.

Mezonii introduşi de Yukawa au fost descoperiţi în radiaţia cosmică de către Powell, în 1947. Există trei tipuri de mezoni: mezoni neutri, notaţi π^0 şi mezonii π^+ şi π^-, fiecare având sarcina elementară $\pm e$.

Interacţiunea dintre nucleoni este asigurată prin schimbul de mezoni, astfel:

$$ {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{1}_{0}n + \pi^{0}; \; {}^{1}_{1}p \rightarrow {}^{1}_{1}p + \pi^{0}; \; {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{1}_{1}p + \pi^{-}; \; {}^{1}_{1}p \rightarrow {}^{1}_{0}n + \pi^{+} $$

Mezonii π sunt consideraţi particule elementare, la fel ca şi protonul şi neutronul. Mezonii π^+ şi π^- formează o pereche de „particulă – antiparticulă": π^+ este particula, iar π^- este antiparticula. Mezonul π^0 nu are antiparticulă. Mezonii π sunt instabili, ei trecând în alte particule elementare, după cum urmează:

$$ \pi^{+} \rightarrow \mu^{+} + \nu_{\mu} $$

$$ \pi^{-} \rightarrow \mu^{-} + \overline{\nu}_{\mu} $$

$$ \pi^{o} \rightarrow \gamma + \gamma $$

unde μ este particula elementară numită mezon miu (μ^+ este particula, iar μ^- este antiparticula); ν_μ este particula numită neutrin mezonic (ν_μ este particula, iar $\overline{\nu}_{\mu}$ este antiparticula), iar γ este fotonul.

Teoria mezonică a fost completată şi dezvoltată în decursul anilor, dar până în prezent nu s-a reuşit să se realizeze elaborarea unei teorii cantitative a forţelor nucleare, care să dea nişte legităţi concrete, cum ar fi legea lui Coulomb pentru forţele electrostatice.

În funcţie de structura protono-neutronică, nucleele se pot clasifica în următoarele clase:

- *Izotopii* sunt specii care au acelaşi număr de protoni Z, dar au numere atomice A diferite; (${}_{8}{}^{16}O$, ${}_{8}{}^{17}O$, ${}_{8}{}^{18}O$);
- *Izobarii* sunt nuclizii care au acelaşi număr atomic A, dar au numere de protoni diferite; (${}_{18}{}^{40}Ar - {}_{20}{}^{40}Ca$, ${}_{6}{}^{14}C - {}_{7}{}^{14}N$);
- *Izotonii* sunt nuclizi care au acelaşi număr de neutroni N, dar au valorile A şi Z diferite; (${}_{5}{}^{11}B - {}_{6}{}^{12}C - {}_{7}{}^{13}N$, ${}_{8}{}^{18}O - {}_{9}{}^{19}F - {}_{10}{}^{20}Ne$);
- *Izomerii* sunt nuclizi care au acelaşi Z şi A, dar se deosebesc prin nivelul de excitare nucleară.

Analizând stabilitatea nucleară în funcţie de numărul de masă A, numărul de protoni Z şi numărul de neutroni N, s-au putut deduce o serie de regularităţi: regula numărului de masă, regula numărului de izotopi şi regula izobarilor a lui Mattauch.

Regula numărului de masă arată că pentru fiecare A trebuie să existe cel puţin un izotop stabil. Există două excepţii: nu sunt stabile elementele cu A = 5 şi A = 8. Acest fapt este datorat stabilităţii deosebite a nuclidului $_2^4He$.

S-a observat că la elementele uşoare excesul de un neutron conferă stabilitate nucleară: $_4^9Be$, $_6^{13}C$, $_8^{17}O$, iar excesul de un proton provoacă instabilitate: $_5^9B$, $_7^{13}N$, $_9^{17}F$.

Regula numărului de izotopi indică faptul că elementele cu Z impar nu au mai mult de doi izotopi stabili, iar elementele cu Z par au un număr mai mare (patru până la opt) de izotopi stabili. Dacă Z este impar, numărul de neutroni N este par şi astfel numărul de masă al nuclizilor stabili este totdeauna impar. Dacă şi numărul de neutroni N este impar, rezultă un izotop cu număr de masă par, care este radioactiv.

Elementele cu număr par de protoni Z au un număr mare de izotopi stabili cu număr de masă A par.

În funcţie de numărul de protoni şi neutroni Harkins a evidenţiat regula de paritate (par – par) a stabilităţii nucleare. Analizând datele din tabelul I.2 se observă că cele mai răspândite sunt nucleele par – impare, care au stabilitatea cea mai mare. Stabilitate maximă au izotopii care conţin un număr egal de protoni şi neutroni sau un număr magic de neutroni sau protoni: ($_{20}^{40}Ca$, $_{38}^{88}Sr$).

Tabelul I.2 Frecvenţa de distribuţie a izotopilor stabili

A	Z	N	Numărul total de izotopi stabili
par	par	par	165
impar	par	impar	55
impar	impar	par	50
par	impar	impar	4

Regula izobarilor (Mattauch) arată că pentru A impar seriile izobare conţin numai un izotop stabil, iar pentru valori ale lui A pare există doi şi chiar trei izobari stabili, al căror număr de ordine Z diferă cu două unităţi.

S-a observat faptul că nucleele care au numărul de protoni Z sau numărul de neutroni N egal cu unul din numerele 2, 8, 20, 28, 50, 82 sau 126 numite numere magice au stabilitate şi abundenţă mare. Când un nucleu are atât Z cât şi N egale cu numere magice el prezintă o stabilitate deosebită şi se numeşte nucleu dublu magic.

- nuclee magice: - 20 neutroni $_{19}{}^{39}K$
  - 50 neutroni $_{39}{}^{89}Y$, $_{38}{}^{88}Sr$
  - 50 protoni $_{50}{}^{118}Sn$,$_{50}{}^{119}$

- nuclee dublu magice: $_{2}{}^{4}He$, $_{8}{}^{16}O$, $_{20}{}^{40}Ca$.

I.6.3 Modele nucleare

Pe baza datelor experimentale existente şi a unor presupuneri referitoare la aranjarea şi mişcarea nucleonilor în nucleu au fost elaborate diferite modele nucleare.

Nici unul din aceste modele nucleare elaborate până în prezent nu explică toate proprietăţile observate experimental. Unele modele nucleare se bazează în explicarea proprietăţilor nucleare pe o serie de analogii existente între structura atomului şi cea a nucleului, în timp ce alte modele nucleare se bazează tocmai pe diferenţele care există între cele două structuri.

O delimitare a modelelor nucleare se poate face în modele de structură şi modele de reacţie. O altă clasificare este aceea în modele de mişcare colectivă şi modele de particule independente. Prima clasă de modele, cele de mişcare colectivă, consideră că nucleul este un ansamblu de particule care interacţionează puternic într-un volum foarte mic (modelul de picătură, modelul de particulă α). În modelele de particule independente se consideră că fiecare nucleon se mişcă cvasiindependent în câmpul mediu creat de ceilalţi nucleoni (modelul în pături, modelul suprafluid, modelul de gaz Fermi nuclear).

Dar, există şi modele intermediare care încearcă să îmbine cele două aspecte (modelul optic, modelul unificat).

1. *Modelul de picătură* sau modelul hidrodinamic are la bază următoarele analogii între nucleul atomic şi o picătură de lichid:
   - volumul nucleului este proporţional cu numărul de constituenţi;
   - densitatea materiei nucleare depinde în mică măsură de numărul de nucleoni;
   - forţele nucleare, ca şi forţele de coeziune dintre particulele unei picături de lichid, sunt forţe de schimb şi au caracter de saturaţie;
   - nucleele au formă sferică;

- dacă unei picături de lichid i se transmite energie sub formă de căldură, creşte agitaţia ei termică şi unele molecule pot părăsi molecula, deci aceasta se vaporizează. Prin analogie, dacă un nucleu absoarbe energie el poate expulza nucleoni.

Acest model nuclear dă o reprezentare calitativă satisfăcătoare a distribuţiei nucleonilor în nuclee, explică fisiunea nucleară, dezintegrările radioactive, dar nu poate explica momentele nucleare, abundenţa naturală a nucleelor.

2. *Modelul de gaz Fermi nuclear* consideră nucleonii unui nucleu ca fiind absolut independenţi şi se comportă ca moleculele unui gaz ideal. Acest model explică unele proprietăţi de simetrie, caracterul saturat al forţelor nucleare.

3. *Modelul în pături* a fost elaborat de Bartlett şi independent de Gapon şi Ivanenko (1932). Acest model admite că în interiorul nucleului există nivele de energie ca şi în învelişul electronic. Fiecare nivel este ocupat de maximum patru particule (doi protoni şi doi neutroni). Aceste nivele sunt grupate în straturi care conţin un număr maxim de nucleoni de acelaşi fel, corespunzător numerelor magice ale nucleului.

Nucleonilor unui nucleu i se pot asocia, potrivit acestui model, valori concrete ale unor numere cuantice.

Completarea succesivă a stărilor discrete conduce la formarea unor nuclee cu stabilitate mare, analog cu formarea gazelor inerte.

Păturile nucleonice pentru neutroni şi protoni se completează independent. Dacă acestea se completează simultan se formează nuclee dublu magice.

Nucleele par – pare şi dublu magice au păturile complet ocupate şi sunt stabile. Cele impar – impare au nivelele incomplete, iar nucleonii se pot transforma prin dezintegrări trecând dintr-un nucleu instabil într-un nucleu mai stabil.

Acest model poate explica izomeria nucleară, momentele nucleare, dezintegrarea radioactivă.

4. *Modelul generalizat al nucleului* este cel mai adecvat model şi reprezintă o îmbinare a modelului în picătură şi în pături. El a fost elaborat de Rainwater, Bohr, şi alţii, care au presupus că miezul nucleului este bine descris prin intermediul modelului în picătură, iar periferia, de modelul în pături. Acest model descrie adecvat nivelele energetice de rotaţie şi de vibraţie nucleară.

I.6.4 Utilizarea izotopilor radioactivi

Izotopii radioactivi sunt utilizaţi în cercetarea ştiinţifică drept *trasori*, deoarece ei pot fi puşi în evidenţă relativ uşor pe baza radiaţiilor emise, şi deci pot fi urmăriţi în diverse procese fizice şi chimice, uşurând elucidarea mecanismelor acestor procese.

În medicină, unii izotopi cum ar fi: ${}_{53}{}^{131}I$, ${}_{15}{}^{32}P$, ${}_{16}{}^{35}S$ au largi aplicaţii în stabilirea unor diagnostice, dar şi pentru marcarea izotopică a unor substanţe fiziologice care, introduse în organism, pot fi mai uşor urmărite şi se poate stabili astfel mecanismul lor de acţiune. Izotopul ${}_{27}{}^{60}Co$ este utilizat pe scară largă pentru distrugerea unor ţesuturi canceroase prin procedeul cunoscut sub denumirea de *cobaltoterapie.*

În industria metalurgică izotopii sunt utilizaţi pentru controlul şi dirijarea unor procese tehnologice, la controlul gradului de uzură a unor laminate etc.

Izotopii radioactivi au permis studierea unor mecanisme ale reacţiilor catalitice de la prelucrarea produselor petroliere.

În agricultură, radioizotopii se folosesc la studierea condiţiilor optime de dezvoltare a plantelor, determinarea procentului de umiditate din sol, obţinerea de noi soiuri de plante.

Sub aspect clinic, pot fi studiate cu ajutorul radioizotopilor permeabilitatea membranelor celulare, se pot determina volumele de lichide din organism.

Cu ajutorul radioizotopilor s-a studiat metabolismul glucidelor, lipidelor, aminoacizilor, hemoglobinei.

Trasorii radioactivi servesc la rezolvarea unor probleme fundamentale ale biochimiei şi fiziologiei plantelor, permiţând efectuarea de cercetări asupra îngrăşămintelor, asupra insecto-fungicidelor, asupra creşterii animalelor, în combaterea dăunătorilor.

Cunoscând concentraţia unor elemente radioactive naturale şi a timpilor de înjumătăţire a lor, se poate calcula vârsta unor roci. Este bine cunoscută metoda de datare cu ${}_{6}{}^{14}C$ care permite stabilirea „vârstei" diferitelor materiale ce conţin carbon, vechimea unor fosile, durata erelor glaciare, precum şi conservarea unor obiecte de artă.

Radiaţiile radioactive manifestă asupra organismelor vii unele efecte nedorite numite *efecte biologice.* Aceste efecte sunt dăunătoare

organismului dacă depăşesc anumite limite de expunere la radiaţii exprimate prin dozele maxime admise (DMA). De aceea, lucrul cu radioizotopi este permis numai persoanelor autorizate şi trebuie să se desfăşoare numai în laboratoare special amenajate pentru acest lucru.

Lucrul cu substanţe radioactive necesită unele măsuri de protecţie a personalului, măsuri ce trebuie bine însuşite şi respectate cu strictețe pentru a preveni eventualele accidente.

Deşeurile care rezultă ca urmare a utilizării radioizotopilor– deşeuri radioactive-se colectează şi se tratează în zone speciale de tratare, fiind interzisă aruncarea lor în reţeaua publică de canalizare sau de colectare a deşeurilor menajere.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITARA

II. SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR. LEGEA PERIODICITĂȚII

II.1 Scurt istoric

Pe măsură ce numărul elementelor chimice şi cunoştinţelor despre structura şi proprietăţile fizice şi chimice ale acestora a crescut, a apărut necesitatea unei clasificări a acestor elemente.

Primele încercări de a da o clasificare a elementelor le-a făcut L.I.Thenard care a clasificat elementele în funcţie de combinaţiile chimice pe care acestea le formau cu oxigenul.

J.B.Dumas a dat un sistem de clasificare conform căruia elementele au fost aşezate în funcţie de comportarea lor faţă de hidrogen, rezultând astfel mai multe grupe:

- grupa I – F, Cl, Br, I,...
- grupa II – O, S, Se,....
- grupa III – N, P, As,...

J.W.Döbereiner (1829) a descoperit, pe baza asemănării unor proprietăţi fizico-chimice, existenţa unor triade de elemente asemănătoare: Cl, Br, I; Ca, Sr, Ba; Li, Na, K. El a observat că greutatea atomică a elementului din mijloc era egală cu media aritmetică a greutăţilor atomice a celorlalte elemente.

Exemplu:

$$A_{Na} = \frac{A_{Li} + A_K}{2} = \frac{7+39}{2} = 23$$

A.E.B. de Chancourtois (1862) propune o clasificare în spirală situând elementele în ordinea greutăţilor atomice pe o spirală în jurul unui cilindru, în aşa fel încât elementele care se aflau unele sub altele pe generatoarea spiralei aveau proprietăţi asemănătoare.

Un progres important în aflarea unui criteriu pe baza căruia să se clasifice elementele chimice l-a făcut J.A.R. Newlands. El a aşezat elementele în ordinea crescătoare a greutăţii lor atomice şi a constatat că ele pot fi împărţite în şapte grupe de câte şapte elemente fiecare şi că, la fiecare al optulea element, are loc o repetare a proprietăţilor lor. Prin analogie cu cele şapte intervale ale scării muzicale el defineşte legea octavelor.

În 1869, D.I. Mendeleev a clasificat elementele pe baza observațiilor experimentale că proprietățile lor depind periodic de greutățile lor atomice. Fiind convins că a descoperit o lege fundamentală – legea periodicității – el a repartizat elementele cunoscute până atunci în grupe și perioade, stabilind chiar și locurile unde urmau să fie plasate elementele necunoscute încă.

Legea periodicității, în prima ei formulare, afirmă că: proprietățile elementelor chimice și ale combinațiilor lor sunt funcții periodice ale maselor lor atomice. Pe baza acestei legi Mendeleev a dedus existența și a altor elemente nedescoperite încă și a prevăzut proprietățile lor în comparație cu ale vecinilor din tabel. El le-a denumit astfel: eka-Bor ($_{21}$Sc), eka-Aluminiu ($_{31}$Ga), eka-Siliciu ($_{32}$Ge).

Sistemul periodic i-a oferit o metodă nouă pentru a determina greutățile atomice, fapt ce i-a permis recalcularea și corectarea acestora la o serie de elemente: Ti, In, Th și U care nu erau în concordanță cu legea periodicității. Pe baza unor nepotriviri în proprietățile fizico-chimice Mendeleev a înscris două elemente mai grele (Te și Co) în fața altora mai ușoare (I și Ni):

$$^{127,6}_{52}Te - ^{126,9}_{53}I; \qquad ^{58,93}_{27}Co - ^{58,71}_{28}Ni$$

Ulterior acestor inversiuni li s-au adăugat încă două: Ar – K și Th – Pa.

Deși aceste inversiuni au creat la acea vreme o oarecare incertitudine, justețea lor este confirmată pe deplin și toate proprietățile lor fizico-chimice corespund acestei așezări.

Pe baza sistemului periodic elaborat de Mendeleev au fost propuse mai multe variante dintre care s-au impus două: forma scurtă a sistemului periodic și forma lungă a sistemului periodic.

Sistemul periodic al elementelor în *forma scurtă* clasifică elementele în grupe prevăzute fiecare cu două coloane numite subgrupe A și respectiv B.

Lantanoidele au fost plasate în aceeași căsuță, ca de altfel și actinoidele. Acestea sunt prezentate ca două șiruri orizontale sub tabel.

Forma lungă a sistemului periodic are avantajul că reflectă cauza internă a periodicității proprietăților elementelor.

Această formă derivă din cea scurtă, în care elementele tranziționale (elementele „d") sunt plasate între grupele a II-a și a III-a principală, sub forma unor serii de câte zece elemente. Forma lungă a

sistemului periodic permite o mai bună corelare între poziția unui element în tabelul periodic şi configurația sa electronică. Numerotarea grupelor se face de la 1 la 18 conform recomandării IUPAC din 1985.

În 1960, profesorul Theodor Benfey a elaborat o formă în spirală a sistemului periodic, redată în figura II.1

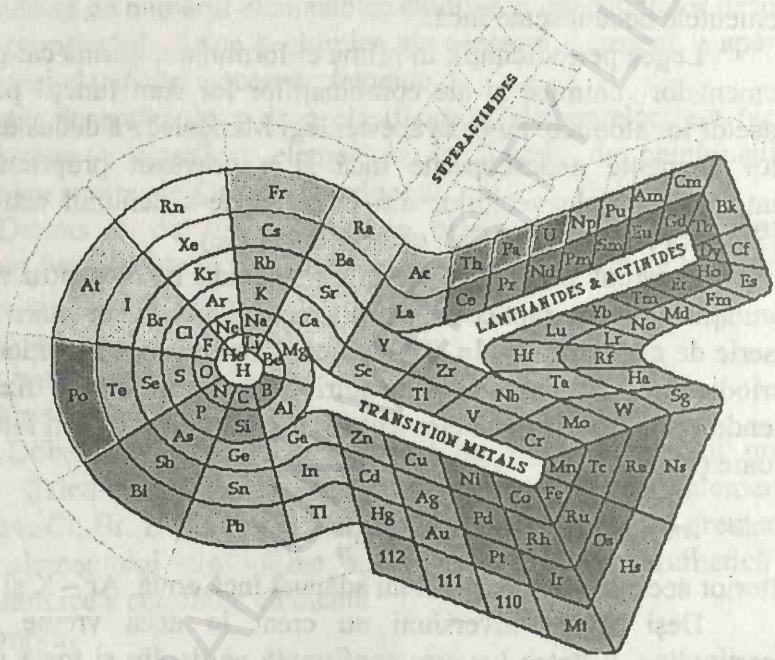


Figura II.1 *Forma în spirală a sistemului periodic.*

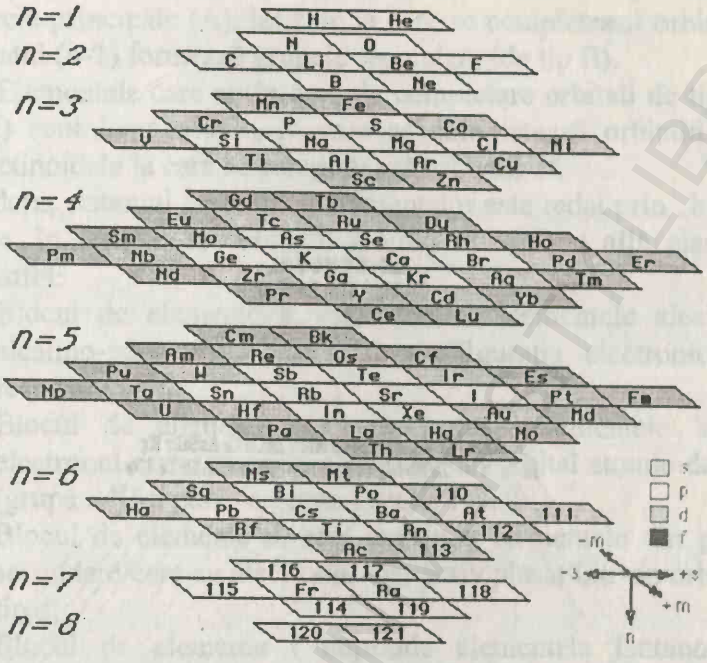


Figura II.2 *Sistemul periodic după Timmothy Stowe's.*

În anul 1988, fizicianul Timmothy Stowe's a elaborat o altă structură pentru sistemul periodic, care este redată în figura II.2.

În figura II.3 este ilustrată o reprezentare a sistemului periodic, forma triunghiulară, dată de Emil Zmaczynski.

BCU IASI CENTRU LIBRARY

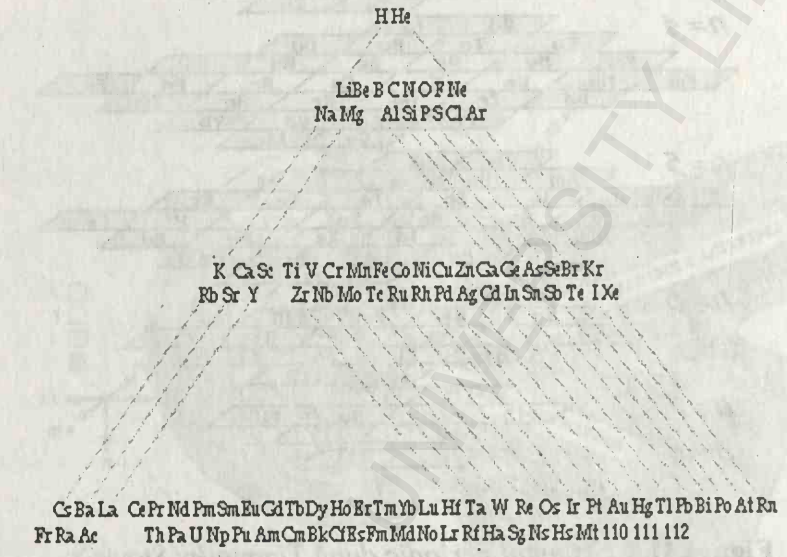


Figura II.3 *Forma triunghiulară a sistemului periodic.*

În prezent legea periodicității se enunță astfel: *„Proprietățile fizice și chimice ale elementelor, care sunt determinate de configurațiile lor electronice, sunt funcții periodice ale numărului atomic Z".*

Analizând configurația electronică a fiecărui element în funcție de poziția în sistemul periodic se poate observa că:

- Numărul perioadei în care se află elementul considerat corespunde cu numărul straturilor electronice din atomul elementului respectiv. Fiecare perioadă din sistemul periodic începe cu un metal alcalin și se termină cu un gaz rar.
- Elementele din aceeași grupă au pe ultimul strat același număr de electroni numiți *electroni de valență.*

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- Elementele la care se completează orbitalii de tip s sau p se află în grupele principale (A), iar cele la care se completează orbitalii de tip d din stratul (n-1) formează grupele secundare (de tip B).
- Elementele care au în curs de completare orbitali de tip f din stratul (n-2) sunt lantanoidele, la care se completează orbitalii 4f, şi respectiv, actinoidele la care se completează orbitalii 5f.

Modern, sistemul periodic al elementelor este redat prin „blocuri" de elemente, în funcţie de orbitalul atomic în care se află electronul distinctiv, astfel:

- Blocul de elemente s, care conţine elementele alcaline şi alcalino-pământoase, care au configuraţia electronică ns^1, respectiv ns^2;
- Blocul de elemente p, care include elementele la care electronul distinctiv este plasat într-un orbital atomic de tip p, (grupa a III-a până la grupa gazelor rare);
- Blocul de elemente d, care cuprinde elementele din grupele secundare care au electronul distinctiv plasat într-un orbital de tip d;
- Blocul de elemente f cuprinde elementele lantanoide şi actinoide la care electronul distinctiv este plasat într-un orbital de tip f al antepenultimului strat. Lantanoidele au configuraţia electronică generală [Xe] $4f^{1...14}5d^16s^2$, iar actinoidele au configuraţia electronică generală[Rn] $5f^{1...14}6d^17s^2$.

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

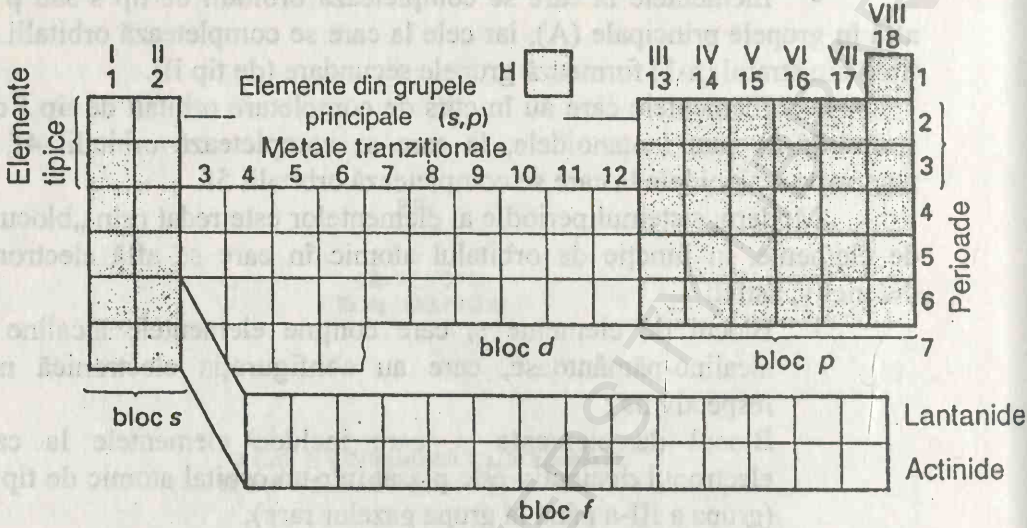


Figura II.4 *Reprezentarea pe blocuri a sistemului periodic.*

II.2 Proprietățile periodice şi neperiodice ale elementelor

Dacă se trasează o diagonală plecând de la hidrogen, se constată că în partea dreaptă sus sunt aşezate elementele cu caracter nemetalic, iar în partea stângă jos sunt aşezate elementele cu caracter metalic. În zona intermediară se găsesc plasate elementele cu caracter semimetalic.

Proprietăți ca: masa atomică, numărul atomic Z, spectrele de raze X prezintă o variație liniară (neperiodică) cu numărul atomic, în timp ce toate proprietățile chimice şi majoritatea proprietăților fizice au o variație periodică în funcție de numărul atomic Z. Proprietățile neperiodice depind de nucleul atomic în timp ce proprietățile periodice depind de configurația electronică.

S-a încercat o redare cantitativă prin relații matematice a periodicității proprietăților fizice şi chimice în funcție de un anumit parametru fizic specific atomilor.

Astfel, în accepțiunea lui Hsueh şi Chang o proprietate periodică oarecare este alcătuită din doi factori distincți: unul periodic şi unul de amplitudine. Factorul periodic determină periodicitatea acelei proprietăți,

în timp ce factorul de amplitudine se referă la modificarea datelor numerice ale acelei proprietăți. Relația de legătură între acestea este:

$$P = K \cdot \frac{Z^{\alpha}}{n^{\beta}} \left[\int V \cdot dZ \right]^{\gamma} \qquad \text{(II.1)}$$

unde P este valoarea numerică a proprietății periodice, Z este numărul de ordine, V este valența elementelor ca o funcție de factorul periodic, n este numărul cuantic principal, α, β, γ sunt parametri constanți pentru o grupă de elemente, dar diferiți de la o grupă la alta. Această relație nu și-a găsit o largă aplicabilitate, fiind destul de incomod de aplicat.

II.2.1 Proprietățile periodice

II.2.1.1 Volumul și raza atomică

Între aceste două proprietăți există un paralelism, ele variind periodic cu numărul atomic Z.

În accepțiunea actuală asupra structurii atomului nu se poate considera că atomul are o rază rigidă, bine definită. Se poate însă aproxima că raza atomului este distanța dintre nucleu și zona de densitate electronică maximă – radială a orbitalului atomic exterior ocupat cu electroni.

Raza unui atom izolat, exprimată în nm, se poate aprecia cu ajutorul relației:

$$r = 0,053 \cdot \frac{n^2}{(Z - \sigma)} \qquad \text{(II.2)}$$

unde n este numărul cuantic principal al stratului electronic exterior, (Z-σ) este sarcina nucleară efectivă pe care o simte electronul.

În grupele principale, raza atomică crește cu numărul de ordine Z, deoarece crește numărul de straturi electronice.

În perioade, raza atomică scade de la grupa I A la grupa VII A datorită creșterii sarcinii nucleare efective și a atracției nucleu-electroni.

Cele mai mari valori ale razei atomice se întâlnesc la metalele alcaline, urmate de metalele alcalino-pământoase şi de gazele rare.

Cele mai mici valori ale acestui parametru se întâlnesc la elementele din grupele VI A şi VII A precum şi la metalele tranziţionale, la acestea din urmă raza atomică suferind un fenomen de „contracţie".

Razele atomice se stabilesc experimental din spectrele moleculare de rotaţie, din difracţia razelor X pe cristale.

Mărimea razei atomice influenţează destul de mult proprietăţile fizice şi chimice ale elementelor.

Razele covalente se micşorează atunci când creşte numărul de legături. De exemplu, pentru carbon, raza atomică covalentă este: 0,76-0,77 Å pentru legătura simplă C-C, 0,66 Å pentru legătura dublă C=C şi 0,603 pentru legătura triplă C≡C.

Atomii cu raza mai mică formează combinaţii preponderent covalente, iar cei cu raza atomică mai mare formează compuşi cu caracter predominant ionic.

Volumul atomic are o variaţie asemănătoare cu a razei atomice, variaţie care este redată în figura II.5.

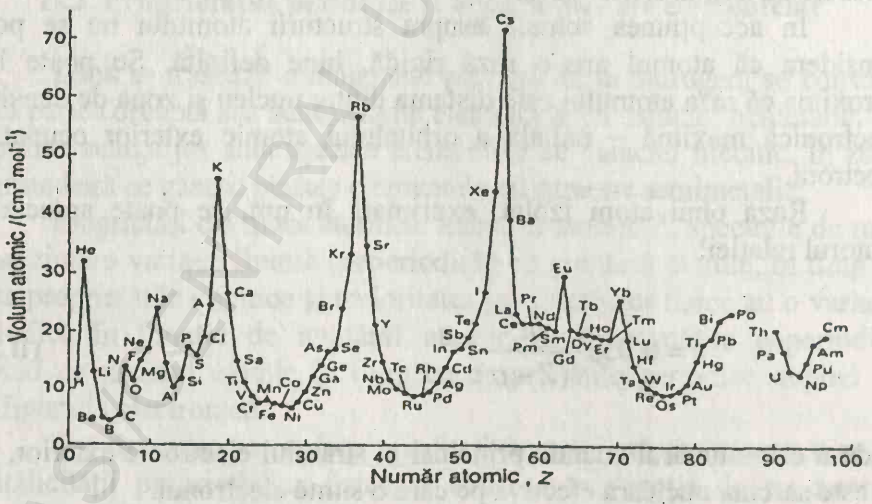


Figura II.5 *Variaţia volumului atomic în funcţie de numărul atomic.*

Se observă că cele mai mari valori pentru volumul atomic se întâlnesc la metalele alcaline, urmate de gazele rare, metalele alcalino-pământoase, halogenii, iar cele mai mici valori ale acestui parametru se întâlnesc la elementele din grupa a IV A precum şi la metalele tranziţionale.

În grupe, volumul atomic creşte de sus în jos, ca şi raza atomică.

II.2.1.2 Raza ionică

Raza ionică este diferită de cea atomică, având valori mai mari pentru anioni, care au un surplus de electroni în învelişul electronic, şi mai mici pentru cationi datorită pierderii electronilor din învelişul electronic.

În perioade, razele ionice scad odată cu creşterea numărului atomic Z, iar în grupe cresc. În tabelul II.1 sunt redate valorile razelor atomice şi ionice pentru elementele din perioada a II-a.

Tabelul II.1 Razele atomice şi ionice ale elementelor din perioada a II-a.

$R_{at.}$, Å	Li 0,1225	Be 0,889	B 0,800	C 0,771	N 0,740	O 0,740	F 0,720	Ne 0,710
R_{ionic}, Å	Li^+ 0,68	Be^{2+} 0,36	B^{3+} 0,23	C^{4+} 0,16	N^{3+} 0,16 N^{5+} 0,13	O^{2-} 1,40	F^- 1,33	-

Razele ionice sunt dependente de natura atomilor şi ionilor adiacenţi, numărul de legături (simple, duble, triple), numărul de coordinaţie, starea de oxidare etc.

Trecând de la un tip de reţea cristalină la un alt tip de reţea prin creşterea temperaturii se constată că are loc o creştere a distanţei interatomice, deci şi a razelor ionice.

Razele ionice (cationice) scad pe măsură ce creşte numărul de oxidare al elementului din acel compus chimic:

$$r_{Fe^{2+}} > r_{Fe^{3+}}$$

În seriile tranziționale, cu unele excepții la elementele tranziționale d, razele ionilor în aceeași stare de oxidare scad cu numărul atomic, fenomen destul de pronunțat în seria lantanoidelor și cunoscut sub denumirea de „contracția lantanoidelor". Acest fenomen se explică prin creșterea continuă a sarcinii nucleare efective odată cu numărul atomic Z, comparativ cu schimbarea nesemnificativă a învelișului exterior cauzată de prezența electronului distinctiv în orbitalii f din stratul (n-2). Ca urmare a acestei contracții raza Eu^{3+} (Z = 68) este apropiată de cea a Y^{3+} (Z = 39), fapt ce explică prezența ytriului împreună cu lantanoidele în zăcămintele naturale.

Pentru ionii izoelectronici (cu același număr de electroni) raza ionică variază astfel:

$$r_{O^{2-}} > r_{F^-} > r_{Na^+} > r_{Mg^{2+}} > r_{Al^{3+}}$$

În grupe raza ionică crește pe măsură ce crește numărul de straturi electronice. Pentru un același element, razele anionice sunt mai mari decât cele cationice. (De exemplu: $r_{Pb^{4+}} = 0,84Å$, $r_{Pb^{2+}} = 1,62Å$, $r_{Pb^{2-}} = 2,15Å$).

Raportul dintre raza cationică și raza anionică determină tipul de rețea cristalină.

Ionii care au raze apropiate pentru aceeași stare de oxidare sunt izomorfi, adică se înlocuiesc reciproc în combinațiile lor.

II.2.1.3 Densitatea

În grupele principale ca și în cele secundare, densitatea crește cu numărul atomic Z, iar în perioade crește de la extremități spre centrul sistemului periodic. Reprezentând grafic variația densității în funcție de numărul atomic Z, se obține o curbă care dovedește o variație relativ periodică.

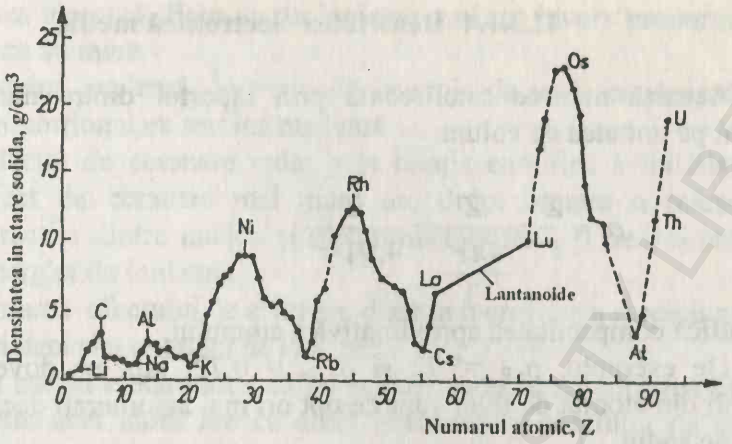


Figura II.6 *Variația periodică a densității cu numărul atomic.*

Hidrogenul este cel mai ușor dintre nemetale (0,0089), urmat de heliu (0,18), iar dintre cele mai grele sunt carbonul (3,52) și iodul (5,15). Dintre metale, litiul este cel mai ușor (0,53), iar osmiul (22,6) și iridiul (22,5) sunt cele mai grele.

În funcție de valoarea densității metalele se clasifică în: metale ușoare (D<5) și metale grele (D>5). Metalele ușoare se caracterizează prin rază atomică și volum atomic mare. În această categorie intră metalele alcaline cu densități cuprinse între 0,53 – 1,90, metalele alcalino-pământoase (1,86-3,70), metalele din grupa scandiului (3,1-6,2), aluminiul (2,7) și titanul (4,50). Metalele grele se grupează în:

- Metale grele cu rază atomică medie și densități destul de mari (cu densități între 5,00-10), cum sunt: staniul (5,7), fierul (7,9), cobaltul, nichelul și cuprul (între 8,7-8,9);
- Metale grele cu rază atomică mică și densități mari (cuprinse între 10-22,6), ca: argintul (10,5), plumbul (11,34), mercurul (13,6), platina (21,4), iridiul (22,5) și osmiul (22,6).

BCU IASI

II.2.1.4 Densitatea electronică medie

Această mărime este redată prin raportul dintre numărul de electroni pe unitatea de volum:

$$\rho_e = \frac{Z}{V} = \frac{Z}{\frac{4\pi r^3}{3}} = \frac{Z}{4,91 \cdot r^3} \qquad \text{(II.3)}$$

şi semnifică compactitatea aproximativă a atomului.

De exemplu, $\rho_{e,F}$ =5,72 şi $\rho_{e,Na}$ = 0,72, fapt ce dovedeşte că electronii din atomul de fluor sunt de opt ori mai aglomeraţi decât cei din atomul de sodiu.

În perioade, densitatea electronică medie creşte de la stânga la dreapta, deoarece scade raza atomică. În grupe, există o variaţie neregulată. Astfel, la grupele I A, II A şi a gazelor rare, densitatea electronică medie creşte uşor de sus în jos (cu mici variaţii), în timp ce la grupa a VII A scade de sus în jos (cu excepţia clorului).

Atomii elementelor cu electronii mai compacţi (densitatea electronică medie mai mare) au afinitate mai mare pentru electroni, iar electronii de valenţă sunt reţinuţi foarte strâns de către nucleu (F, O).

Deci, valoarea densităţii electronice medii poate fi un criteriu de apreciere a reactivităţii chimice a elementelor.

II.2.1.5 Energia de ionizare

Energia de ionizare reprezintă energia minimă necesară smulgerii unui electron (cel mai slab legat) din cadrul unui atom aflat în stare fundamentală sau dintr-un ion izolat aflat în stare gazoasă.

Acest proces de ionizare este endoenergetic.

În cazul unui atom cu mai mulţi electroni se disting mai multe tipuri de energii de ionizare: energie de ionizare primară (când se desprinde primul electron), energie de ionizare secundară (când se desprinde al doilea electron) etc.

Energia de ionizare secundară este mai mare decât energia de ionizare primară.

Energia de ionizare depinde de mai mulţi factori, şi anume:

- raza atomică. Energia de ionizare variază invers proporţional cu raza atomică.
- sarcina nucleară. În perioadă, energia de ionizare variază direct proporţional cu sarcina nucleară.
- Efectul de ecranare redat prin relaţia empirică a lui Slater. Un efect de ecranare mai mare are drept urmare o micşorare a atracţiei dintre nucleu şi electronul periferic şi deci o scădere a energiei de ionizare.

Micşorarea efectului de ecranare duce la o creştere a sarcinii nucleare efective şi deci şi a energiei de ionizare.

În cadrul electronilor de pe acelaşi substrat *l*, ionizarea primului electron din acel atom are ca efect o scădere a efectului de ecranare asupra celui de-al doilea electron şi deci sarcina nucleară efectivă ca şi energia de ionizare secundară vor creşte. În tabelul II.2 este redat cazul celor trei electroni 2p de la atomul de azot.

Tabelul II.2 Energiile de ionizare pentru electronii 2p ai atomului de azot.

Electron	I	II	III
Z_{ef}	3,9	4,25	4,66
I(eV)	14,5	296	47,4

În cadrul unui anumit strat electronic, n, energia de ionizare variază în ordinea:

$$ns > np > nd > nf$$

adică un electron de un orbital s este mai puternic reţinut decât unul de pe un orbital p, ş.a.m.d, şi deci energia de ionizare pentru electronul ns este mai mare decât pentru electronii np şi ca atare energia de ionizare creşte de la stânga la dreapta *în perioadă,* datorită scăderii razei atomice şi a creşterii sarcinii nucleare efective.

Cele mai mari valori ale energiei de ionizare corespund gazelor rare deoarece configuraţia lor electronică stabilă necesită energii de ionizare foarte mari. Valorile minime ale energiei de ionizare corespund metalelor alcaline care au tendinţă pronunţată de a pierde unicul electron

din stratul electronic exterior (ns^1) pentru a dobândi configurația mai stabilă a gazului rar precedent. Unele configurații electronice mai stabile, ca de exemplu, perechea de electroni (ns^2) la elementele alcalino-pământoase, configurațiile de semiocupare la N, P, As și Sb (ns^2np^3), configurațiile complete $(n-1)d^{10}$ ns^2 ale elementelor din grupa II B determină valori mai mari ale energiei de ionizare față de celelalte elemente vecine.

În grupele principale ale sistemului periodic energia de ionizare scade odată cu creșterea numărului de straturi din învelișul electronic. La elementele tranziționale, energiile de ionizare sunt mai mari decât la elementele metalice din grupele principale, deoarece raza lor atomică este mai mică, iar variația este, de asemenea, dezordonată.

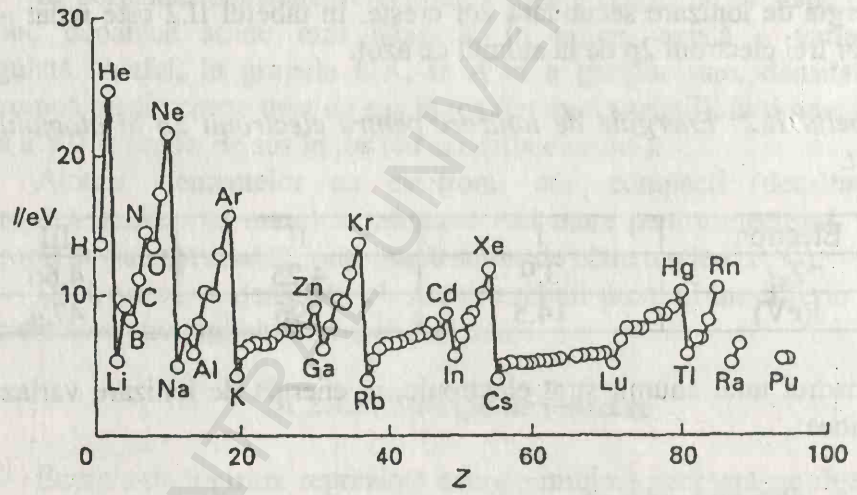


Figura II.7 *Variația energiei de ionizare în funcție de numărul de ordine.*

În tabelele II.3 și II.4 sunt redate valorile energiilor de ionizare pentru elementele din perioadele a 3-a și a 4-a.

Tabelul II.3 Valorile energiei de ionizare pentru elementele din perioada a 3-a.

I(kJ/mol)	496	738	578	787	1012	999	1256	1521
Elementul	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

Tabelul II.4 Valorile energiei de ionizare pentru elementele din perioada a 4-a.

I(kJ/mol)	419	590	633	659	650	653	718	761	757	735	745
Element	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
I(kJ/mol)	906	579	762	947	941	1143	1351				
Element	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				

II.2.1.6 Afinitatea pentru electroni. Electronegativitatea

Afinitatea pentru electroni reprezintă energia degajată când un atom acceptă un electron în stratul său de valență, transformându-se astfel într-un ion negativ.

Spre deosebire de energia de ionizare, care se poate determina prin metode spectroscopice, afinitatea pentru electroni se măsoară cu mai puțină acuratețe, de obicei prin metode indirecte.

În tabelul II.5 sunt date valorile afinității pentru electroni în cazul halogenilor.

Tabelul II.5 Valorile afinității pentru electroni la halogeni.

Halogenul	F	Cl	Br	I
A (kcal/mol)	-79,5	-83,2	-76,9	-69,9

Linus Pauling a definit electronegativitatea ca fiind capacitatea unui atom dintr-o moleculă de a atrage spre el electronii din legătura chimică. Această capacitate a unui atom oarecare A se exprimă printr-un coeficient χ_A, numit coeficient de electronegativitate al atomului A.

Se cunosc numeroase încercări de a exprima cantitativ acest coeficient de electronegativitate. În continuare se va face referire doar la trei dintre aceste încercări.

a) Scara Mulliken are la bază ipoteza că electronegativitatea unui atom A este direct proporțională cu mărimea $\frac{I+A}{6,3}$, în care I este potențialul de ionizare, iar A este afinitatea pentru electroni, ambele fiind

exprimate în eV. Valorile obținute de Mulliken concordă destul de bine cu cele obținute de Pauling.

b) Scara Pauling calculează coeficientul de electronegativitate din valoarea energiei de formare a moleculelor. Se presupune formarea moleculei AB din moleculele AA și BB:

$$A + B = AB$$
$$AA + BB = 2AB$$

Deci, $E_{AB} = \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB})$, relație ce este valabilă pentru o moleculă covalentă pură. Dar, legătura nu este niciodată covalentă pură, deci energia reală de formare va avea o altă valoare – E'_{AB}. Diferența $\Delta E = E_{AB} - E'_{AB}$ este energia suplimentară care corespunde deformării covalenței. Relația de calcul a lui Pauling este:

$$(\chi_A - \chi_B)^2 = \frac{E_{A-B} - \frac{1}{2}[E_{A-A} + E_{B-B}]}{96}$$

În tabelul II.6 sunt redați coeficienții de electronegativitate ai elementelor din grupele principale în scara Pauling.

Tabelul II.6 Valorile coeficienților de electronegativitate în scara Pauling.

H 2,1						
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,50	F 4,1
Na 0,90	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,90	P 2,15	S 2,60	Cl 3,0
K 0,80	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,9	As 2,1	Se 2,50	Br 2,90
Rb 0,80	Sr 1,0	In 1,7	Sn 1,9	Sb 2,05	Te 2,30	I 2,65
Cs 0,70	Ba 0,90	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At -

c) Scara Allred-Rochow. Ei definesc coeficientul de electronegativitate ca fiind forța de atracție dintre nucleu și un electron aflat la distanță egală cu raza covalentă,r:

$$\chi = 0,359\frac{Z_{ef}}{r^2} + 0,744$$

Elementele care apar în mai multe stări de oxidare au valori diferite ale electronegativității. Așa de exemplu:

$$\chi_{Cr}^{2+} = 1,5;\ \chi_{Cr}^{3+} = 1,6;\ \chi_{Cr}^{6+} = 2,1$$

În prima perioadă de elemente tranziționale, de la Sc la Zn, electronegativitatea crește progresiv de la Sc la Ni (1,2 – 1,75), rămâne constantă la Cu(1,75) și scade la Zn (1,66).

Elementele cu valori mici ale coeficientului de electronegativitate sunt metale și trec ușor în cationi. Cele care au valori mari ale coeficientului de electronegativitate sunt nemetale și formează mai ușor anioni. Elementele cu caracter semimetalic au valoarea coeficientului de electronegativitate aproximativ 2.

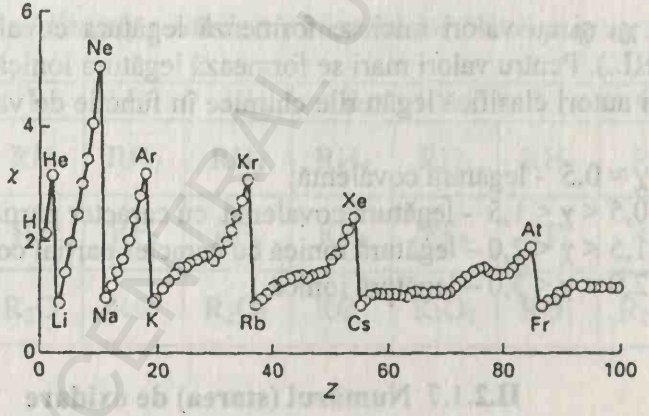


Figura II.8 *Variația coeficientului de electronegativitate în funcție de numărul atomic.*

În general, metalele au $\chi < 2,1$, iar nemetalele au $\chi > 2,1$. Elementele reacționează cu atât mai ușor cu cât diferența de electronegativitate dintre ele este mai mare.

Există o strânsă corelație între gradul de ionicitate al legăturii și diferența de electronegativitate, care este redată în tabelul II.7.

Tabelul II.7 Valori ale gradului de ionicitate și diferența de electronegativitate.

$\Delta\chi$	% caracter ionic	$\Delta\chi$	% caracter ionic	$\Delta\chi$	% caracter ionic
0,2	1	1,2	30	2,2	70
0,4	4	1,4	39	2,4	76
0,6	8	1,6	47	2,6	82
0,8	15	1,8	55	2,8	86
1,0	22	2,0	63	3,0	90

Dacă $\chi_A = \chi_B$ și au valori mari se formează legătura covalentă nepolară (H_2, O_2, F_2, Cl_2..).
Dacă $\chi_A = \chi_B$ și au valori mici se formează legătura metalică (Na, K, Mg, Al..).
Dacă $\chi_A \neq \chi_B$ și au valori mici se formează legătura covalentă polară (HCl, HF, HI..). Pentru valori mari se formează legătura ionică.

Unii autori clasifică legăturile chimice în funcție de valoarea lui χ astfel:

- $\chi \approx 0,5$ - legătură covalentă;
- $0,5 < \chi < 1,5$ - legătură covalentă cu caracter parțial ionic;
- $1,5 < \chi < 2,0$ – legătură ionică cu caracter parțial covalent;
- $2,0 < \chi < 3,0$ – legătură ionică.

II.2.1.7 Numărul (starea) de oxidare

Capacitatea atomilor de a se combina între ei este dată de *numărul (starea) de oxidare* al (a) elementului respectiv. Acest concept îl înlocuiește pe cel clasic de valență și este definit ca fiind numărul de sarcini electrice pozitive sau negative care se pot atribui unui atom într-o combinație, în funcție de sarcinile electrice reale sau formale ale celorlalți atomi cu care este combinat. Pentru a stabili numărul (starea) de oxidare a

unui atom dintr-o combinație trebuie să se aibă în vedere și o serie de principii, astfel:

- fluorul, are starea de oxidare (-1) în toate combinațiile sale;
- oxigenul are starea de oxidare (-2) cu excepția oxizilor de fluor, unde are starea de oxidare (+2);
- metalele au numere de oxidare pozitive (cu puține excepții), metalele alcaline au starea de oxidare +1, iar metalele alcalino-pământoase (+2);
- substanțele elementare au starea de oxidare zero;
- suma sarcinilor pozitive și negative ale elementelor dintr-o combinație este egală cu zero;
- numărul maxim de oxidare pozitiv al unui element coincide cu numărul grupei din care face parte. Există unele excepții la elementele perioadei a II-a, precum și pentru elementele tranziționale din grupele VIII B și I B.

În raport cu H, F și O elementele chimice pot forma compușii dați în tabelul II.8 în care acestea să manifeste valența maximă (după numărul grupei).

Tabelul II.8 Valențele posibile ale elementelor în compuși cu H, F și O.

Grupa	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Compuși cu H	RH	RH_2	RH_3	RH_4	RH_3	RH_2	RH	-
Compuși cu F	RF	RF_2	RF_3	RF_4	RF_5	RF_6	RF_7	RF_8
Compuși cu O	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4

II.2.1.8 Potențialele standard de oxidoreducere

Dacă energia de ionizare și afinitatea pentru electroni caracterizează atomii singulari, disponibilitatea atomilor de a forma ioni în soluție este redată de un parametru fizic, și anume *potențialul standard de electrod.*

Valorile absolute ale acestor potențiale nu pot fi stabilite experimental, practic se determină doar valorile relative în raport cu potențialul electrodului normal de hidrogen (un fir de platină cufundat într-o soluție 1 M HCl, în care se barbotează hidrogen: (H^+(1 M)/H_2 (1 atm), Pt) redat schematic în figura II.9.

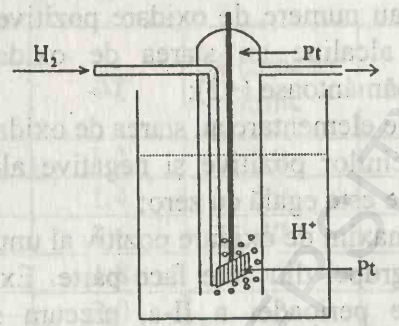


Figura II.9 *Electrodul normal de hidrogen.*

În acest fel, diferența de potențial care se stabilește între un electrod metalic cufundat într-o soluție care conține 1 ion-gram metal/l soluție și electrodul normal de hidrogen redă potențialul standard al electrodului metalic.

Reacția care are loc la electrodul metalic este o reacție de reducere:

$$X^+ + 1e^- = X$$

Potențialul standard de reducere se ia cu semnul (-) pentru elementele care dezlocuiesc hidrogenul din acizi, iar pentru celelalte elemente cu semnul (+).

Exemplu: Li^+/Li, $Li^+ + 1e^- = Li$, $\varepsilon^o = -3{,}045$ V

Cu^{2+}/Cu, $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$, $\varepsilon^o = +0{,}337$ V

Valorile potențialului standard de reducere variază în sistemul periodic în același mod ca și energia de ionizare și afinitatea pentru electroni (cresc în perioade de la stânga la dreapta și scad în grupe de sus în jos).

II.2.1.9 Puterea de polarizare

Când un atom se polarizează într-un câmp electric extern se produce un dipol, deoarece norul electronic este atras spre polul pozitiv, în timp ce nucleul este atras spre polul negativ.

Aceasta este polarizarea electrostatică a atomului şi se exprimă prin momentul de dipol, μ:

$$\mu = e.d \qquad (II.4)$$

în care: e este sarcina electrică, d este distanţa dintre cele două sarcini electrice separate sau lungimea dipolului.

Momentul de dipol este proporţional cu intensitatea câmpului electrostatic extern aplicat (E).

$$\mu = \alpha.E \qquad (II.5)$$

unde α este polarizabilitatea electrică.

Polarizabilitatea electrică, α, creşte odată cu creşterea numărului de ordine, Z, deci este mai mare la ionii sau atomii mai voluminoşi. Ionii negativi sunt polarizaţi mult mai uşor decât cei pozitivi, dacă sunt plasaţi într-un câmp electrostatic.

Ionii pozitivi sunt capabili să producă polarizarea altor atomi sau ioni.

Puterea de polarizare este mai mare pentru ionii cu rază mai mică şi cu sarcină mai mare:

$B^{3+} > Be^{2+} > Li^{+}$ sau $Be^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$

Ionii negativi cu rază ionică mare şi sarcină mare sunt mai puternic polarizaţi decât ceilalţi:

$P^{3-} > S^{2-} > Cl^{0} = I^{-} > Br^{-} > Cl^{-} > F^{-}$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

II.2.1.10 Punctul de topire şi punctul de fierbere

Pentru a distruge o rețea cristalină este necesară învingerea forțelor de legătură ce asigură stabilitatea rețelei.

Elementele cu un volum atomic mic (deci cu rază atomică mică) şi stare de oxidare mare generează cristale în care tăria legăturii chimice care se formează este foarte mare, şi deci aceste cristale se topesc şi fierb la temperaturi ridicate. La elementele cu volum atomic mare situația este inversă. Modul cum variază temperaturile de topire în funcție de numărul atomic Z este reprezentat în figura II.10.

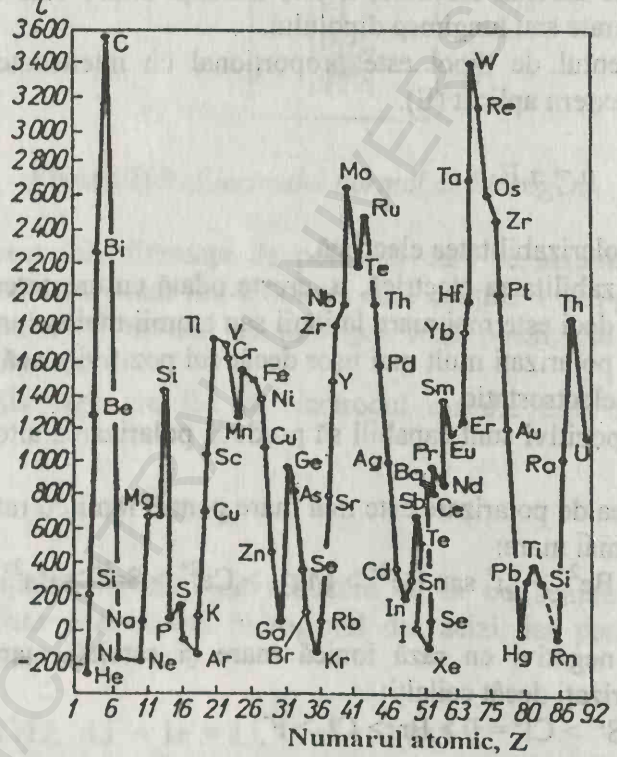


Figura II.10 *Variația punctelor de topire în funcție de numărul atomic.*

În grupele principale, temperaturile de topire scad odată cu creşterea numărului atomic Z, în timp ce în grupele secundare acestea cresc cu Z. Cea mai scăzută temperatură de topire se înregistrează la heliu (-272,1 °C), urmat de hidrogen (-259,23 °C), iar cea mai ridicată valoare este la carbon (3500 °C) şi dintre metale la wolfram (3410 °C).

În cazul nemetalelor, bromul se topeşte la –75 °C, iar dintre metale Hg la –38,84 °C, acestea fiind singurele elemente în stare lichidă în condiţii normale de temperatură şi presiune.

În ansamblu, temperaturile de fierbere variază asemănător cu cele de topire. Cea mai scăzută valoare o are heliul (-269,0 °C) şi H (-252,77 °C), iar cele mai înalte valori le ating elementele tranziţionale din perioadele IV, V şi VI, la wolfram fiind de 5930 °C, urmat de Re şi Os cu 5500 °C. Dintre nemetale cel mai greu fierbe carbonul (4827 °C).

II.2.1.11 Spectre optice

Spectrele optice sunt produse prin „salturile" electronilor de pe învelişul exterior (orbitalul extern) al atomului pe orbitali superiori neocupaţi şi invers.

Elementele din cadrul unei grupe au spectre optice foarte asemănătoare ca formă, dat fiind faptul că atomii corespunzători au pe ultimul strat acelaşi număr de electroni în starea fundamentală.

Spectrele optice ale metalelor alcaline sunt alcătuite din dubleţi (linii duble), în timp ce spectrele optice ale metalelor alcalino-pământoase conţin două grupe distincte de astfel de linii: singleţi şi tripleţi.

II.2.2 Proprietăţi neperiodice (continui)

a) *Masa atomică* creşte odată cu creşterea numărului de ordine Z.

b) *Spectrele de raze X.* Moseley, în 1913, a studiat un număr relativ mare de spectre de raze X ale diferitelor elemente. El a observat că, pe măsură ce creşte numărul atomic Z, liniile seriilor din spectrul de raze X se deplasează spre lungimi de undă mai mici şi spre frecvenţe mai mari.

Frecvența liniei caracteristice (a numărului de undă) din spectrul de raze X al unui element dat este proporțională cu Z, conform relației lui Moseley:

$$\sqrt{\bar{\nu}} = a(Z - b)$$

Din spectrele de raze X s-a confirmat justețea inversiunilor făcute de Mendeleev în sistemul periodic.

BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III. LEGĂTURA CHIMICĂ

Prin legătură chimică se înțelege un ansamblu de interacțiuni care se stabilesc între atomi, ioni sau molecule cu formarea unor sisteme stabile.

În urma reacțiilor chimice în atomi se modifică numai structura stratului exterior – stratul de valență.

Principalele legături chimice sunt: electrovalentă, covalentă și metalică.

Electrovalența (legătura ionică sau heteropolară) se realizează în urma transferului de electroni de la un atom electropozitiv la un atom electronegativ, când se formează ioni de semn contrar, care apoi se atrag între ei prin forțe de natură electrostatică.

Covalența (legătura atomică sau homeopolară) se stabilește între atomi neutri prin punere în comun de electroni. Astfel, rezultă o densitate electronică maximă între cei doi atomi. Acest tip de legătură se caracterizează prin orientare în spațiu și rigiditate și stă la baza formării multor compuși în orice stare de agregare. Ea poate fi localizată între doi atomi sau delocalizată (policentrică) pe mai mulți atomi din moleculă. Covalențele pot fi de tip σ sau π. Prin covalențe sunt legați atomii și ionii în combinațiile complexe.

Legătura metalică apare între atomii din rețeaua metalică prin delocalizarea norilor electronici de legătură, fiind caracterizată de faptul că nu este saturată, orientată în spațiu și nici localizată.

Legătura de hidrogen este o legătură intermediară între legătura ionică și legătura de tip Van der Waals. Ea se stabilește între molecule, respectiv între protonul unei molecule și un atom puternic electronegativ al unei molecule vecine.

Aceste tipuri de legătură sunt niște cazuri limită, deoarece în realitate nu se cunoaște nici un compus în care legătura să fie în procent de 100 % de un anumit tip.

Legătura chimică poate fi preponderent ionică, de exemplu în CsF, NaCl etc. sau preponderent covalentă în moleculele de O_2, N_2, H_2 , dar nu este niciodată pur ionică sau pur covalentă.

Legăturile de tip Van der Waals se stabilesc între atomii sau moleculele fără afinitate chimică, cum sunt atomii gazelor rare, moleculele nepolare H_2, X_2, O_2, N_2, CO_2, CH_4 etc.

Proprietățile unei molecule sunt determinate de natura forțelor de interacțiune care se stabilesc între atomii acesteia.

A cunoaşte structura unei substanțe înseamnă a cunoaşte natura atomilor constituenți, aranjamentul lor spațial şi forțele de legătură care se stabilesc între atomi.

III.1 Teoria electronică a valenței

Această teorie a fost elaborată pentru legătura ionică de către W. Kossel, iar pentru legătura covalentă de către G.N. Lewis. Ei au reliefat importanța realizării unei configurații electronice a stratului de valență cât mai stabilă (de dublet sau octet) de către atomii sau ionii care se leagă.

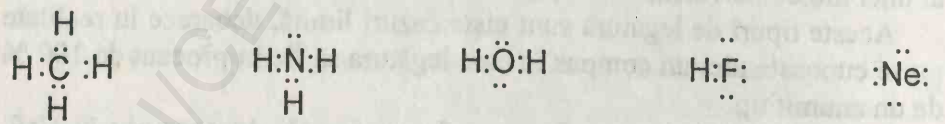
Teoria electronică a valenței a permis efectuarea unor calcule simple energetice care au demonstrat că din punct de vedere energetic molecula este mai stabilă decât atomii izolați.

Postulatul fundamental al teoriei clasice arată că octetul electronic reprezintă o configurație de electroni foarte stabilă.

Atomii elementelor se combină fie prin transfer electronic, fie prin punere în comun de electroni, astfel încât să-şi realizeze configurația electronică a gazului rar cel mai apropiat din sistemul periodic.

Hidrogenul este singurul element care în toate combinațiile lui formează un înveliş numai din doi electroni, deci un dublet electronic. Astfel, el dobândeşte configurația gazului rar vecin din sistemul periodic, heliu.

Analizând formulele combinațiilor C, N, O şi F cu hidrogenul, conform teoriei electronice a valenței cu structurile:



se constată că atomul central este înconjurat de acelaşi număr de electroni, şi anume 8 electroni (compuşi izoelectronici).

Regula dubletului este valabilă numai pentru hidrogen, iar regula octetului pentru elementele din perioada a 2-a. Atomii celorlalte elemente

se abat de la regula octetului în multe din combinațiile lor, formând combinații cu 10 electroni (PCl_5), cu 12 electroni (SF_6) și chiar cu 14 electroni (IF_7).

Majoritatea elementelor tranziționale formează cationi și nu anioni, cationi care nu sunt izoelectronici cu nici un gaz rar.

În combinațiile complexe, metalele tranziționale nu respectă regula octetului și nici nu realizează întotdeauna o configurație de gaz rar.

Deci, postulatul octetului este o generalizare limitată la anumite categorii de elemente, pentru că în afară de octet există și alte configurații electronice mai mult sau mai puțin stabile. Regula octetului este un caz particular.

Analizând sistemul periodic se constată că elementele grupelor principale Ia, IIa au număr mic de electroni în stratul de valență și ele pot forma ușor cationi, prin pierderea acestor electroni. Elementele din dreapta sistemului periodic au nevoie de un număr mic de electroni pentru a realiza configurație de octet, și deci pentru a forma anioni.

Teoria electronică a prevăzut că elementele din primele două grupe ale sistemului periodic au o tendință pronunțată de a forma legături ionice cu elementele din ultimele două grupe.

Factorii care determină natura legăturii chimice sunt: electronegativitatea elementelor, energia de ionizare și afinitatea pentru electroni (parametri prezentați în capitolul II).

III.2 Legătura ionică

Bazele științifice ale legăturii ionice sau electrovalente au fost stabilite de către W. Kossel. Această legătură se realizează prin transferul de electroni, de la un atom care cedează electroni (electropozitiv) la un atom care-i acceptă (electronegativ).

În urma acestui transfer electronic se formează ioni pozitivi (cationi) și ioni negativi (anioni). Ionii astfel formați nu rămân izolați, ci se atrag electrostatic între ei, până la o distanță minimă permisă de repulsiile între învelișurile lor electronice.

Odată cu modificarea învelișului electronic se modifică și dimensiunile lui, astfel:

$$r_{cation} < r_{atom} < r_{anion}$$

Kossel, Van Arkel şi de Boer au considerat ionii drept sfere încărcate electric, polarizabile şi cu raze bine determinate.

Formarea NaCl, decurge după următorul proces:

$$Na + \frac{1}{2} Cl_2 = NaCl \qquad (III.1)$$

Bilanţul energetic pentru formarea reţelei cristaline de NaCl, pornind de la atomii liberi, trebuie să ţină seama de următoarele etape:

- formarea ionilor de Na^+ şi Cl^-;
- atracţia electrostatică a ionilor formaţi.

Prima etapă este caracterizată de energia de ionizare a atomului de Na şi de afinitatea pentru electroni a atomului de clor:

$$Na \rightarrow Na^+ + 1e^- \qquad I_{Na} = 494{,}03 \text{ kJ/atomg}$$
$$1/2Cl_2 \rightarrow Cl^- \qquad A_{Cl} = -347{,}49 \text{ kJ/atomg.}$$

Dacă formarea clorurii de sodiu ar decurge numai pe baza transferului de electroni, ea nu ar trebui să se formeze pentru că bilanţul energetic este nefavorabil, suma celor două energii fiind pozitivă

$$I + A = 494{,}03 - 347{,}49 = 146{,}54 \text{ kJ/mol}$$

În consecinţă, reacţia nu poate fi explicată numai pe baza schimbului de energie. Transferul de electroni nu poate avea loc şi, deci, nu s-ar forma NaCl în cazul în care ar veni în contact atomi de sodiu şi de clor izolaţi. Însă, transferul de electroni este însoţit de un proces exoterm care înclină balanţa energetică în favoarea formării legăturii ionice. Deci, formarea ionilor izolaţi Na^+ şi Cl^- nu se produce spontan, ci numai dacă reacţia endotermă de mai sus, respectiv transferul electronului de la sodiu la clor, este însoţită de un proces exoterm care să compenseze deficitul energetic al primei reacţii. Formarea reţelei cristaline, ca urmare a atracţiei electrostatice dintre ionii gazoşi de sarcini opuse,

$$Na^+(g) + Cl^-(g) \rightarrow Na^+Cl^-(s)$$

se produce cu o degajare de energie, numită energie de reţea, U, care determină mersul procesului.

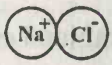
Pentru a evalua energia corespunzătoare formării unei rețele cristaline ionice se obișnuiește împărțirea procesului în mai multe etape:

- formarea unei perechi de ioni;
- formarea a două perechi de ioni;
- formarea agregatului cristalin din n perechi de ioni.

a) Formarea unei perechi de ioni.

Inițial se va considera că ionii se află separați la infinit unul față de celălalt, după care ei se apropie unul de altul și apar forțele de atracție coulombiană.

Atracția dintre cei doi ioni se menține atât timp cât ei sunt situați la distanța $r_0 = r_c + r_a$.



La o compresie ulterioară, începând cu $r < r_0$ între cei doi ioni apar forțe de respingere datorate respingerii dintre învelișurile electronice ale celor doi ioni (repulsie Born). Aceste respingeri sunt guvernate de relația:

$$E_{rep} = \frac{B}{r_0^n}$$

unde B este o constantă pentru o pereche de ioni și n este un exponent care indică scăderea energiei repulsive odată cu distanța în rețea. Valorile lui n variază între 7 și 12. ($n_{LiCl} = 7$, $n_{NaCl} = 8{,}7$).

b) Formarea a două perechi de ioni

Dacă se iau în considerare două perechi de ioni:

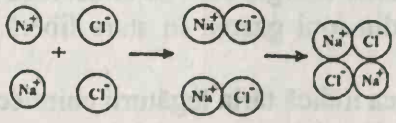


Fig. III. 1 *Formarea a două perechi de ioni Na^+ și Cl^-.*

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

deci, doi anioni şi doi cationi, se pune problema dacă sistemul obţinut este mai stabil din punct de vedere energetic.

Se observă că în cazul formării sistemului $(Na^+Cl^-)_2$ apar încă două tipuri de forţe:

- forţa de atracţie suplimentară între ioni de sarcini opuse;
- forţa de repulsie suplimentară între ioni cu aceeaşi sarcină electrică.

S-a calculat energia de repulsie coulombiană pentru acest sistem, ajungându-se la relaţia:

$$E_{rep} = \frac{2}{\sqrt{2}} \frac{q_1 q_2}{r_0} \qquad \text{(III.1)}$$

Energia de atracţie coulombiană este:

$$E_{atr.} = -4 \frac{q_1 q_2}{r_0} \qquad \text{(III.2)}$$

Deci, energia coulombiană pentru $(Na^+Cl^-)_2$ este:

$$E_{Coul.} = -4 \frac{q_1 q_2}{r_0} + \frac{2}{\sqrt{2}} \cdot \frac{q_1 q_2}{r_0} = -2,59 \cdot \frac{q^2}{r_0} \qquad \text{(III.3)}$$

De aici, se trage concluzia că formarea sistemului $(Na^+Cl^-)_2$ este mai stabilă din punct de vedere energetic decât formarea unei singure perechi de ioni.

Formarea unei reţele cristaline alcătuită din n perechi de ioni duce la scăderea energiei potenţiale a sistemului, deci la stabilizarea sa.

Reţelele ionice sunt caracterizate de *energia de reţea* sau *energia reticulară* care reprezintă energia care se eliberează la formarea unui mol de substanţă solidă, din ioni gazoşi în stare liberă. Energia de reţea se notează cu U.

Energia de reţea indică tăria legăturii chimice.

Relaţia care redă valoarea energiei de reţea conţine atât termeni de atracţie coulombiană, termeni de repulsie coulombiană, precum şi termeni de repulsie Born.

Relația propusă de M. Born pentru energia de rețea este:

$$U = -\frac{N.A.q^2}{r_0} + \frac{B}{r_0^n} \qquad \text{(III.4)}$$

unde N este numărul lui Avogadro, A este constanta lui Madelung care depinde de tipul rețelei, $r_0 = r_c + r_a$.

Constanta lui Madelung este caracteristică pentru un anume tip de rețea, şi poate avea următoarele valori:

Rețea tip NaCl.....1,74756
Rețea tip CsCl.....1,76267
Rețea tip blendă.....1,63806
Rețea tip würtzit.....1,641
Rețea tip fluorină.....5,03878
Rețea tip rutil.....4,816.

Exponentul n se poate exprima în funcție de configurația ionilor (tabelul III.1).

Tabelul III.1 Valorile exponentului n din relația (III.4).

Configurația ionului	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Valoarea lui *n*	5	7	9	10	12

La echilibru, forțele de atracție se compensează cu forțele de respingere, deci energia de echilibru este minimă, ceea ce înseamnă că derivata energiei de rețea în raport cu distanța interionică să fie nulă:

$$\frac{dU}{dr} = 0 \qquad \text{(III.5)}$$

$$\frac{dU}{dr} = \frac{NAq^2}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0 \qquad \text{(III.6)}$$

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

de unde rezultă:

$$B = \frac{NAq^2 . r_0^{n-1}}{n} \qquad \text{(III.7)}$$

În final, rezultă că energia de rețea are expresia:

$$U = -\frac{NAq^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \qquad \text{(III.8)}$$

La energia de rețea o contribuție relativ mică o au și forțele de atracție Van der Waals și energiile datorate polarizabilității ionilor. Expresia energiei de rețea care ia în calcul și polarizabilitățile ionilor este:

$$U = -\frac{NAq^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r_0^6} \qquad \text{(III.9)}$$

Presupunând că pentru toate combinațiile ionice binare coeficientul de respingere n = 9, Kapustinski a propus o formulă generală pentru energia de rețea:

$$U = -287{,}2 \cdot \frac{\sum m.Z_1 Z_2}{r_0}\left(1 - \frac{0{,}345}{r_0}\right) \qquad \text{(III.10)}$$

Cu ajutorul acestei formule se exprimă un principiu din cristalochimie, conform căruia: energia de rețea, U, și proprietățile substanțelor cristaline determinate de această energie sunt funcție de numărul de unități structurale ale sistemului (Σm), de dimensiunile lor (r_c și r_a), de sarcinile ionilor (Z_1 și Z_2) și, într-o serie de cazuri, de gradul lor de polarizabilitate.

Valoarea energiei de rețea calculată pentru cristalul de NaCl, cu ajutorul relației (III.9) este U = 774 kJ/mol, identică cu cea obținută din date termodinamice (ciclul Haber-Born), și acoperă deficitul energetic calculat pe baza transferului de electroni. În concluzie, formarea clorurii de sodiu este posibilă, având loc o reacție exotermă:

$$\Delta H_f^0(NaCl) = -411{,}3 \text{ kJ/mol}$$

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI

Ciclul Haber-Born.

Energia de rețea U se mai poate calcula pe baza legilor termochimiei, fiind cunoscute căldurile absorbite sau degajate în cadrul proceselor care alcătuiesc ciclul.

Energia de rețea pentru NaCl se poate calcula destul de exact pe baza ciclului Haber-Born redat în figura III.2.

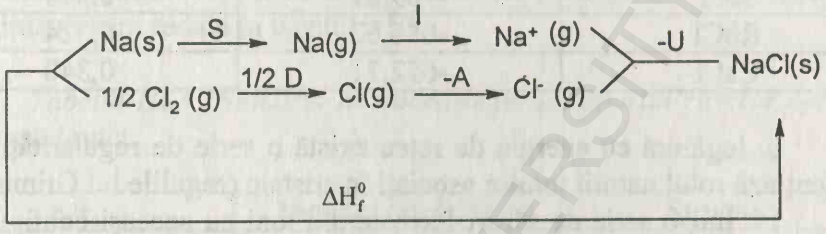


Figura III.2 *Ciclul Haber-Born pentru NaCl.*

unde S este entalpia de sublimare a sodiului (96,2964 kJ/mol), I este energia de ionizare a sodiului (494,04 kJ/mol), A este afinitatea pentru electroni a clorului (-347,38 kJ/mol), D este energia de diosociere a moleculei de clor (242,82 kJ/mol), ΔH_f^0 este entalpia standard de formare a clorurii de sodiu din substanțe elementare (-410,30 kJ/mol), iar U este energia de rețea care trebuie calculată.

$$U = S + 1/2D + I + A - \Delta H_f$$

În urma înlocuirii valorilor respective se obține pentru energia de rețea valoarea de 774,54 kJ/mol.

Valorile mari ale energiei de rețea explică formarea și stabilitatea în stare solidă a unor oxizi și sulfuri ce conțin cationi în starea de oxidare II, III.

În tabelul III.2 sunt date energiile de rețea ale unor combinații ionice.

Tabelul III.2 Energia de rețea pentru unele halogenuri alcaline.

Halogenura	U (kJ/mol)	$r_c + r_a$ (nm)
NaF	-891,77	0,231
NaCl	-774,54	0,276
NaBr	-732,67	0,290
NaI	-686,62	0,311
LiCl	-845,72	0,241
KCl	-709,23	0,314
RbCl	-686,62	0,324
CsCl	-652,71	0,340

În legătură cu energia de rețea există o serie de regularități care evidențiază rolul naturii ionilor asociați în cristale (regulile lui Grimm).

1) Într-o serie de săruri formate din ioni cu aceeași configurație electronică exterioară, energia de rețea scade atunci când crește raza anionului sau a cationului.

În cazul aceluiași cation:

$U_{MF} > U_{MCl} > U_{MBr} > U_{MI}$, pentru că razele anionilor variază astfel: $r_{F^-} < r_{Cl^-} < r_{Br^-} < r_{I^-}$.

În cazul aceluiași anion:

$U_{LiX} > U_{NaX} > U_{KX} > U_{RbX} > U_{CsX}$, pentru că razele cationilor variază în ordinea: $r_{Li^+} < r_{Na^+} < r_{K^+} < r_{Rb^+} < r_{Cs^+}$.

2) Diferențele dintre energiile de rețea a două săruri cu un ion comun și doi ioni diferiți cu aceeași structură scad când crește volumul ionului comun.

$$(U_{NaF} - U_{NaBr}) > (U_{KF} - U_{KBr})$$

3) În cazul sărurilor cu același anion și cu cationi din subgrupele a și b ale sistemului periodic, volumul mai mic al ionului din seria secundară și acțiunea lui polarizantă mai mare cresc valoarea energiei reticulare.

$$U_{CuCl} > U_{KCl}\ ;\ U_{ZnCl2} > U_{CaCl2}$$

4) Polarizabilitatea mai mare în cazul ionilor cu rază mai mare compensează influenţa razei asupra energiei reticulare. Seria crescătoare $U_{F^-} > U_{Cl^-}$ se păstrează, dar intervalul se restrânge.

$$U_{AgCl} - U_{AgBr} < U_{RbCl} - U_{RbBr}$$

Numărul de coordinaţie al compuşilor ionici este determinat de raportul razelor cationilor şi anionilor. Valorile numerelor de coordinaţie şi structura cristalină respectivă în funcţie de raportul razelor celor doi ioni constituenţi sunt redate în tabelul III.3.

Tabelul III.3 Numărul de coordinaţie şi raportul razelor r_c/r_a în compuşii ionici.

r_c/r_a	Număr coordinaţie	Structura
0,155	2	Liniară
0,155-0,225	3	Triunghiulară
0,225-0,414	4	Tetraedrică
0,414-0,732	6	Octaedrică
0,732-1,00	8	Cubică centrată intern

Proprietăţile substanţelor ionice

Substanţele ionice sunt substanţe solide cristaline, dure, în general, casante, adică la lovire se sparg. Această comportare se explică prin faptul că, sub acţiunea unei forţe exterioare, planele în care sunt situaţi ionii în cristal se deplasează unul faţă de altul, astfel încât la un moment dat ionii de acelaşi semn din plane vecine se apropie unii de alţii luând astfel naştere forţe de repulsie electrostatică, care conduc în final la spargerea cristalului în cristale mai mici.

Duritatea unui cristal se notează D şi se stabileşte pe baza scării Mohs. Valoarea durităţii se stabileşte în funcţie de poziţia substanţei standard din scară, care zgârie cristalul studiat. Scara lui Mohs este următoarea:

1. talcul;
2. gipsul;
6. ortoza;
7. cuarţul;

3. calcita;
4. fluorina;
5. apatita;
8. topazul;
9. corindonul;
10. diamantul.

Duritatea unui cristal este mai mare cu cât raza este mai mică şi sarcina este mai mare. (tabelul III.4).

Tabelul III. 4 Duritatea unor substanţe ionice.

Compusul	CaO	SrO	BaO	LiBr	NaF
Duritatea	4,5	3,5	3,5	2,5	3,2

Conductibilitatea electrică şi termică

Substanţele ionice conduc puţin curentul electric în stare solidă, iar în stare topită şi în soluţie ele devin bune conducătoare. În topitură şi în soluţie substanţele ionice disociază, fiind electroliţi, respectiv conductori de ordinul doi (ele conduc curentul electric prin intermediul ionilor).

Temperaturile de topire şi de fierbere

Temperaturile de topire şi de fierbere ale substanţelor ionice sunt destul de ridicate. Ele scad pe măsură ce creşte raza ionică şi cresc odată cu creşterea sarcinilor electrice (tabelul III.5).

Tabelul III.5 Valori ale temperaturilor de topire şi de fierbere pentru unele substanţe ionice

Substanţa	T_t, (°C)	T_f, (°C)
NaF	992	1704
NaCl	801	1413
NaBr	747	1392
NaI	662	1304
LiCl	614	1353
KCl	776	Subl.la 1500
RbCl	717	1383
CsCl	646	Subl.la 1300

Solubilitatea

Substanţele ionice sunt solubile în solvenţi polari şi greu solubile în solvenţi nepolari.

Solubilitatea majorităţii substanţelor ionice în apă se explică prin micşorarea forţelor electrostatice care reţin ionii în reţeaua cristalină în urma procesului de hidratare a ionilor.

Energia de dizolvare ($\Delta H_{dizolv.}$) a unei substanţe într-u anumit solvent este alcătuită din două componente: energia reticulară (R > 0) necesară extragerii ionilor individuali, care este egală şi de semn contrar cu energia de reţea, U, şi energia de hidratare (H <0), care se degajă în urma asocierii moleculelor de solvent (apă) cu ionii eliberaţi din cristal:

$$\Delta H_{dizolv.} = R + H \qquad \text{(III.11)}$$

În funcţie de raportul dintre mărimile absolute ale energiei reticulare şi de hidratare, se cunosc trei tipuri de dizolvări:

- dizolvări endoterme, când $|R| > |H|$, caz în care coeficientul de solubilitate al substanţei creşte cu temperatura (ex: $NaHPO_4.12H_2O$, NH_4Cl, NH_4NO_3 etc..)
- dizolvări exoterme, când $|R| < |H|$, caz în care coeficientul de solubilitate scade cu creşterea temperaturii (ex: $AlCl_3$, $CuSO_4$ etc.)
- dizolvări cu efect termic neglijabil, când $|R| \approx |H|$ şi coeficientul de solubilitate nu variază cu temperatura.

Combinaţiile ionice care au o energie de reţea destul de mare (datorită unui caracter parţial covalent al legăturii ionice) sunt foarte greu solubile în apă (AgX, unii oxizi metalici, sulfurile metalelor tranziţionale).

În cazul acizilor cu anioni simpli, energia de disociere depinde de raza şi sarcina ionilor. Astfel, tăria acizilor creşte odată cu creşterea razei ionului negativ şi scade odată cu creşterea sarcinii ionului negativ:

Creşte tăria acidului →

scade tăria acidului ↓				
	HF	HCl	HBr	HI
	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3

Acizii oxigenaţi sunt mai slabi decât cei fluoruraţi. De exemplu, HBF_4 (acidul tetrafluoroboric) este un acid foarte tare, în timp ce H_3BO_3 (acidul boric) este un acid foarte slab.

În cazul acizilor oxigenaţi sau al celor fluoruraţi, creşterea sarcinii sau micşorarea razei generatorului de ioni produc creşterea tăriei acidului.

De exemplu:

H_2SO_4 este mai tare decât H_2SO_3

$HNO_3 > H_2CO_3 > H_3BO_3$, scade sarcina, scade şi tăria acidului

$H_2SO_4 > H_2SeO_4 > H_2TeO_4.2H_2O$, creşte raza, scade tăria acidului (r_{S6+} = 0,3 Å, r_{Se6+} = 0,4 Å, r_{Te6+} = 0,5 Å).

În legătură cu disocierea hidroxizilor se pot aplica aceleaşi raţionamente ca la acizi. Tăria hidroxizilor creşte odată cu creşterea sarcinii ionului metalic. De exemplu, LiOH este o bază mai slabă decât ceilalţi hidroxizi ai metalelor alcaline.

În perioada a 3-a:

$NaOH > Mg(OH)_2 > Al(OH)_3 > Si(OH)_4$ .....

Tranziţia se face prin intermediul hidroxizilor amfoteri de tipul $Be(OH)_2$ şi $Al(OH)_3$.

În concluzie, caracteristicile legăturii ionice sunt:

- se datorează forţelor de atracţie preponderent electrostatice care se manifestă între ioni, forţe fizice nedirijate în spaţiu;
- nu formează asociaţii moleculare închise;
- fiecare ion tinde să se înconjoare cu un număr maxim de ioni de semn contrar, dispuşi la o distanţă minimă permisă de echilibrarea forţelor repulsive dintre învelişurile electronice ale ionilor;
- nu formează molecule, ci agregate tridimensionale de ioni (reţele cristaline);

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- formulele brute atribuite combinațiilor ionice reprezintă raportul de combinare al ionilor și nu adevărata compoziție a sustanței;
- legătura ionică nu este dirijată în spațiu, nu este rigidă, fapt ce permite dizolvarea combinațiilor ionice în solvenți polari;
- legătura ionică este o legătură puternică, având o energie cuprinsă între 20-200 kcal/mol;
- legătura ionică nu prezintă fenomenul de saturație.

III.3 Legătura covalentă

Legătura covalentă se realizează prin punere în comun de electroni neîmperecheați. În funcție de natura atomilor care participă la formarea legăturii, se deosebesc două tipuri de covalențe:

a) *covalența nepolară* care se stabilește între atomi de același fel; perechea de electroni de legătură aparține în mod egal la cei doi atomi.(H_2, X_2, O_2,....).

b) *covalența polară* care se stabilește între două specii diferite de atomi și este caracterizată prin deplasarea perechii de electroni de legătură spre atomul mai electronegativ. Astfel, apar sarcini electrice parțiale, negativă la atomul mai electronegativ și pozitivă la atomul mai puțin electronegativ (de exemplu, $H_2 + Cl_2 = 2H^{\delta+}\text{-}Cl^{\delta-}$).

III.3.1 Teoria electronică a covalenței

Această teorie a fost dată de G.N.Lewis (1916). Ea are dezavantajul că tratează electronii de legătură ca niște sarcini electrice în repaus, ceea ce ar însemna că forțele ce se exercită între atomi se vor reduce la forțe de natură coulombiană.

Această teorie nu face distincție între covalențele de tip σ și cele π sau δ, între cele localizate și cele delocalizate. Ca urmare, nu poate explica satisfăcător proprietățile substanțelor cu acest tip de covalențe. Teoria electronică a covalenței nu oferă posibilitatea efectuării de calcule cantitative pentru distanțele interatomice și energia de legătură pentru a dovedi că într-adevăr moleculele sunt mai stabile decât atomii liberi.

Pe baza ecuaţiei lui Schrödinger s-a dezvoltat teoria mecanic-cuantică a covalenţei.

Molecula se consideră un sistem format din nuclee atomice şi electroni. Pentru scrierea ecuaţiei lui Schrödinger se vor lua în considerare trei grupuri de interacţiuni:

a) nucleu-nucleu: $-\frac{Z_j Z_{j'} e^2}{R_{jj'}}$

b) nucleu-electron: $\frac{Z_j e^2}{R_{ij}}$

c) electron-electron: $-\frac{e^2}{R_{ii'}}$.

Ecuaţia lui Schrödinger pentru un sistem molecular va cuprinde suma operatorială pentru energia cinetică a nucleelor, suma operatorială a energiei cinetice a electronilor şi termenul pentru energie potenţială. Pentru o moleculă se poate scrie:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 M_j}\cdot\sum_j \frac{Z_{jj'} e^2}{R_{jj'}}\Delta_j\Psi + \frac{h^2}{8\pi^2 m_0}\cdot\sum_i \frac{e^2}{R_{ii'}}\Delta_i\Psi + \\ + \left[E - \left(\sum_{j\neq j'} \frac{Z_{jj'} e^2}{R_{jj'}} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{R_{ij}} + \sum_{i\neq i'} \frac{e^2}{R_{ii'}}\right)\right]\Psi = 0 \qquad \text{(III.12)}$$

Prima dezvoltare teoretică a legăturii covalente bazată pe rezultatele mecanicii cuantice a fost realizată de W. Heitler şi F.London (1927) prin calculul funcţiei de undă a orbitalului molecular care ia naştere prin cuplarea electronilor neîmperecheaţi din straturile de valenţă ale atomilor.

Datorită faptului că efectuarea calculelor este destul de complicată, ele au fost făcute pentru o serie de molecule simple, cum sunt H_2^+, He_2^+, H_2, dar şi în aceste cazuri s-a apelat la unele simplificări (aproximări).

Dintre toate aproximările, doar două au o aplicabilitate mai mare, datorită faptului că oferă mai multe posibilităţi pentru interpretarea

BCU DIGITAL UNIVERSITY LIBRARY

calitativă a covalenţei. Acestea sunt: metoda legăturii de valenţă (MLV) care a fost iniţiată de Heitler şi London (şi completată ulterior de Slater şi Pauling) şi metoda orbitalilor moleculari (MOM) elaborată de Mulliken, Hückel şi Hund.

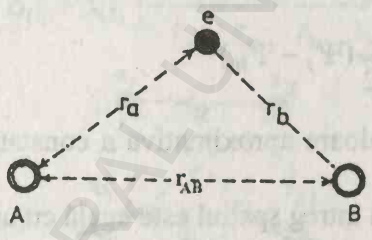
Ambele metode se bazează pe faptul că funcţia de undă a orbitalului molecular este o combinaţie liniară a funcţiilor de undă corespunzătoare orbitalilor atomici.

III.3.2 Metoda (teoria) legăturii de valenţă

Această teorie consideră că legăturile sunt bicentrice, adică se stabilesc între doi atomi.

Pentru început, se ia cazul moleculelor biatomice homonucleare. De exemplu, ionul molecular de hidrogen, H_2^+ şi molecula de hidrogen, H_2.

În cazul ionului molecular de hidrogen avem două nuclee şi un singur electron care se află în câmpul creat de cele două nuclee.



Ecuaţia lui Schrödinger pentru ionul molecular de hidrogen este:

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r_a} + \frac{e^2}{r_b} - \frac{e^2}{r_{AB}}\right)\Psi = 0 \qquad \text{(III.13)}$$

Ecuaţia diferă de cea clasică prin termenii $-\frac{e^2}{r_a}$, $-\frac{e^2}{r_b}$ şi $\frac{e^2}{r_{AB}}$. Primii doi termeni redau atracţia manifestată de cele două nuclee faţă de electron, în timp ce ultimul termen exprimă repulsia internucleară. Când cele două nuclee sunt foarte depărtate se pot considera ca fiind posibile

două structuri: una în care electronul aparţine în întregime nucleului A şi o a doua în care electronul aparţine în întregime nucleului B. Primei structuri i se atribuie funcţia de undă Ψ_I care descrie starea electronului în prima situaţie, iar celei de a doua structuri i se atribuie funcţia de undă Ψ_{II}. Aceste două structuri corespund la două stadii energetice egale.

Dacă cele două nuclee se apropie suficient de mult, nici una din cele două funcţii de undă nu vor da descrierea reală a comportării electronului în noua situaţie creată. De aceea, se consideră descrierea cea mai corectă ca fiind dată de combinarea liniară a celor două funcţii de undă:

$$\Psi = C_I\Psi_I + C_{II}\Psi_{II}$$

Cele două funcţii au o contribuţie egală la funcţia de undă totală: $C_I = C_{II}$.

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_I + \Psi_{II})$$

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_I - \Psi_{II})$$

Factorul $\frac{1}{\sqrt{2}}$ este o valoare aproximativă a constantei de normare, care arată că $\int_V \Psi^2 dV$ pentru întreg spaţiul este egală cu unitatea.

Funcţia de undă Ψ_+ descrie un stadiu în care densitatea de sarcină este mai mare decât suma densităţilor separate. Deci, funcţia Ψ_+ descrie starea în care densitatea electronică este concentrată în regiunea internucleară. În cazul funcţiei Ψ_- norul de sarcină este îndepărtat în afara regiunii internucleare, deci Ψ_+ reprezintă stadiul fundamental al ionului molecular de hidrogen (H_2^+).

Reprezentând modul cum variază energiile E_+, E_- şi E_{exp} în funcţie de distanţa internucleară se obţine graficul din figura III. 3.

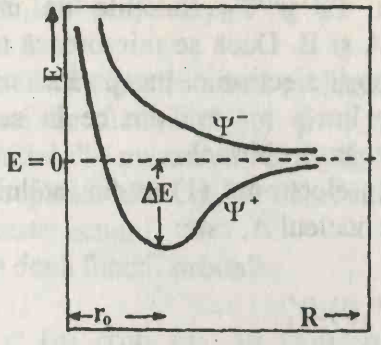


Figura III. 3 *Graficul variației energiei în funcție de distanța internucleară pentru ionul molecular de hidrogen.*

Pentru a descrie sistemul celor doi protoni şi doi electroni ai moleculei de hidrogen se utilizează ecuația lui Schrödinger forma operatorială. Hamiltonianul acestui sistem are următoarea formă:

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left[\Delta_{(1)} + \Delta_{(2)}\right] - \frac{e^2}{r_{a_1}} - \frac{e^2}{r_{a_2}} - \frac{e^2}{r_{b_1}} - \frac{e^2}{r_{b_2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{AB}} \qquad \text{(III.14)}$$

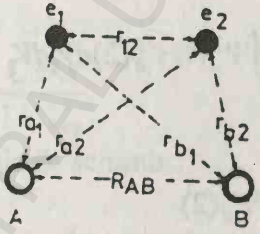


Figura III.4 *Molecula de hidrogen în TLV.*

Termenii negativi corespund atracțiilor celor doi electroni (1) şi (2) de către protonii A şi B, iar termenii pozitivi redau repulsiile care apar între electronii (1) şi (2) precum şi între nucleele A şi B.

La momentul inițial cei doi atomi în stare fundamentală se consideră că se află la o distanță suficient de mare astfel încât interacțiunile lor mutuale să fie neglijabile. Energia sistemului în acest caz este egală cu suma energiilor celor doi atomi separați.

BCU CLUJ CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Se notează cu Ψ_a şi Ψ_b funcţiile de undă corespunzătoare electronilor în atomii A şi B. Dacă se micşorează treptat distanţa dintre cei doi atomi A şi B, norii electronici încep să se suprapună, astfel încât electronii vor aparţine într-o măsură din ce în ce mai mare ambelor nuclee, realizându-se legătura chimică.

Probabilitatea ca electronul (1) să fie întâlnit într-un element de volum dV_1, aproape de nucleul A, este:

$$P_1 = \int_V \Psi_A^2(1) dV_1 \qquad \text{(III.15)}$$

iar probabilitatea ca electronul (2) să fie întâlnit într-un element de volum dV_2, aproape de nucleul B este:

$$P_2 = \int_V \Psi_B^2(2) dV_2 \qquad \text{(III.16)}$$

Probabilitatea ca cei doi electroni (1) şi (2) să se găsească în volumul dV, în acelaşi timp, este dată de produsul probabilităţilor pentru atomii separaţi:

$$\int_V \Psi_a^2 dV = \iint \Psi_A^2(1)\Psi_B^2(2) dV_1 dV_2 \qquad \text{(III.17)}$$

deoarece

$$\Psi_a = \Psi_A(1)\Psi_B(2) \qquad \text{(III.18)}$$

Având în vedere faptul că atomii A şi B sunt suficient de apropiaţi există probabilitatea ca electronul (1) să aparţină atomului B, iar electronul (2) să aparţină atomului A. De aceea, vom avea:

$$\Psi_b = \Psi_A(2)\Psi_B(1) \qquad \text{(III.19)}$$

Starea cea mai stabilă a sistemului, cu energie minimă, va corespunde combinării liniare a celor două funcţii de undă, astfel că funcţia de undă care caracterizează molecula de hidrogen este:

$$\Psi = \Psi_A(1)\Psi_B(2) \pm \Psi_A(2)\Psi_B(1) \qquad \text{(III.20)}$$

Funcţia de undă ce caracterizează molecula de hidrogen poate fi compusă din produse de funcţii $\Psi_a(1)$ şi $\Psi_b(2)$ deoarece, conform principiului superpoziţiei din mecanica cuantică, dacă două funcţii $\Psi_a(1)$ şi $\Psi_b(2)$ sunt soluţii separate ale ecuaţiei Schrödinger, atunci şi produsul lor este o soluţie a acestei ecuaţii.

Pot fi definite două funcţii orbitale:

$$\Psi_+ = C_+\left[\Psi_A(1)\Psi_B(2) + \Psi_A(2)\Psi_B(1)\right] \qquad \text{(III.21)}$$

care corespunde situaţiei când cei doi electroni care participă la formarea legăturii au spinii antiparaleli, şi:

$$\Psi_- = C_-\left[\Psi_A(1)\Psi_B(2) - \Psi_A(2)\Psi_B(1)\right] \qquad \text{(III.22)}$$

care corespunde situaţiei când cei doi electroni au spinii paraleli.

Energia asociată celor două funcţii de undă totale în cadrul TLV are expresia:

$$E_\pm = 2E_0 + \frac{C \pm A}{1 \pm S_{AB}} \qquad \text{(III.23)}$$

unde cu A s-a notat integrala de schimb:

$$A = \iint \Psi_A(1)\Psi_B(2)\Psi_A(2)\Psi_B(1)\left(-\frac{e^2}{r_{a_1}} - \frac{e^2}{r_{a_2}} - \frac{e^2}{r_{1,2}} - \frac{e^2}{r_{AB}}\right) dV_1 dV_2 \qquad \text{(III.24)}$$

care reprezintă energia asociată schimbării celor doi electroni. Ea este aproximativ proporţională cu integrala de suprapunere. Un procent de 90 % din energia de legătură se datorează acestei integrale de schimb. C este integrala coulombiană.

Dacă se reprezintă grafic variaţia valorilor E_+, E_- şi E_{exp} (energia de interacţiune înregistrată experimental), în funcţie de distanţa internucleară, se obţine:

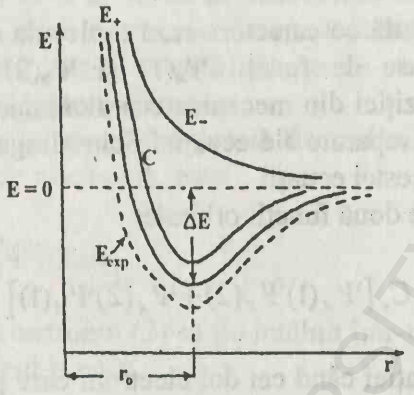


Figura III. 5 *Variaţia energiilor în funcţie de distanţa internucleară pentru molecula de hidrogen.*

Analizând această variaţie s-a observat că:

a) Mărimile energiilor, cu excepţia lui E-, au valori pozitive la distanţe foarte mici, trec printr-un minim negativ la o distanţă r_0, după care se anulează la infinit.

b) Distanţa r_0 unde energia potenţială este minimă corespunde poziţiei de echilibru a sistemului molecular.

c) Funcţia E_+ atinge minimul la distanţa de echilibru r_0. Această energie corespunde stării Ψ_+ când are loc formarea legăturii chimice şi deci a moleculei de hidrogen.

d) Energia de interacţiune coulombiană reprezintă doar o parte mai mică din energia de legătură.

e) Energia E- rămâne pozitivă la orice distanţă, deci electronii cu spini paraleli se resping, atomii rămân izolaţi şi molecula de hidrogen nu se mai formează.

Funcţia de undă Ψ_+ cu care se calculează E_+ corespunde stării stabile a sistemului, adică formării moleculei de hidrogen. Funcţia de undă Ψ_- cu care se calculează E- corespunde unei repulsii între atomi.

Dacă o moleculă este formată din doi atomi diferiţi, atomul care are electronegativitatea mai mare va atrage electronii de legătură. Apare astfel aşa-numita „legătură covalentă cu caracter parţial ionic". Dacă

diferența de electronegativitate dintre cei doi atomi este mare, predomină caracterul ionic al legăturii chimice și invers.

Se consideră doi atomi A și B cu electronegativități diferite, între ei stabilindu-se o legătură covalentă.

Dacă atomul B are electronegativitatea mai mare există posibilitatea ca electronii de legătură să fie în vecinătatea lui. Funcția de undă care ține seama de contribuția legăturii ionice va fi:

$$\Psi = \Psi_A(1)\Psi_B(2) + \Psi_A(2)\Psi_B(1) + N\Psi_B(1)\Psi_B(2) \qquad \text{(III.25)}$$

sau $\Psi = \Psi_{cov} + N.\ \Psi_{ion}$, în care N arată gradul de ionicitate.

Apariția unei polarități electrice a moleculei se apreciază prin momentul de dipol care se poate calcula pe baza măsurătorilor efectuate asupra constantei dielectrice.

Momentul de dipol, μ, se calculează cu relația:

$$\mu = \alpha \cdot e \cdot l \qquad \text{(III.26)}$$

unde l este lungimea legăturii care se evaluează din spectre IR, αe reprezintă gradul de ionicitate.

Dacă legătura este 100 % ionică $\alpha = 1$, iar dacă legătura este total covalentă $\alpha = 0$.

O funcție de undă completă care descrie un sistem cuantic se obține din produsul dintre o funcție de coordonată (orbitală) și o funcție de spin. Funcțiile de undă de spin ce descriu sistemul celor două particule sunt obținute prin intermediul funcțiilor de undă de spin ale celor două particule separate. Se pot construi patru funcții de undă de spin: trei funcții simetrice: $\alpha(1)\alpha(2)$; $\beta(1)\beta(2)$; $\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)$ și o funcție antisimetrică: $\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$.

Funcția de undă notată cu α corespunde numărului cuantic de spin $s = ½$, iar β corespunde valorii numărului cuantic de spin $s = -1/2$.

Funcțiile de undă orbitale posibile sunt:

$$\Psi_I = \Psi_A(1)\Psi_B(2) + \Psi_A(2)\Psi_B(1) \quad \text{- simetrică}$$

$$\Psi_{II} = \Psi_A(1)\Psi_B(2) - \Psi_A(2)\Psi_B(1) \quad \text{- antisimetrică}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Conform principiului de excluziune al lui Pauli pentru a descrie starea celor doi electroni trebuie ca funcţia de undă să fie antisimetrică.

Funcţia de undă completă poate fi obţinută astfel:

a) funcţia de undă spaţială utilizată

$$\Psi_+ = \Psi_A(1)\Psi_B(2) + \Psi_A(2)\Psi_B(1)$$

fiind simetrică, ea trebuie înmulţită cu o funcţie de spin antisimetrică pentru a fi respectat principiul lui Pauli.

Deoarece există o singură funcţie de spin antisimetrică rezultă o singură funcţie de undă completă:

$$\Psi = [\Psi_A(1)\Psi_B(2) + \Psi_A(2)\Psi_B(1)][\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

care reprezintă o stare singlet.

Această funcţie de undă descrie starea fundamentală a moleculei şi corespunde unei perechi de electroni cu spini antiparaleli.

b) funcţia de undă spaţială este antisimetrică:

$$\Psi_- = \Psi_A(1)\Psi_B(2) - \Psi_A(2)\Psi_B(1)$$

va trebui înmulţită cu o funcţie de spin simetrică, pentru ca funcţia de undă totală să fie antisimetrică.

Deoarece există trei funcţii de spin simetrice vor fi posibile trei funcţii de undă complete:

$$\Psi_1 = [\Psi_A(1)\Psi_B(2) - \Psi_A(2)\Psi_B(1)][\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$$
$$\Psi_2 = [\Psi_A(1)\Psi_B(2) - \Psi_A(2)\Psi_B(1)][\alpha(1)\alpha(2)]$$
$$\Psi_3 = [\Psi_A(1)\Psi_B(2) - \Psi_A(2)\Psi_B(1)][\beta(1)\beta(2)]$$

funcţii care reprezintă o stare triplet. Aceste funcţii de undă complete reprezintă electroni cu spini paraleli.

Dacă se calculează densităţile de distribuţie electronică se obţine:

$$|\Psi_+|^2 = 4\Psi^2 \quad \text{şi} \quad |\Psi_-|^2 = 0$$

BCU IAŞI CONSTANTIN ERSTY LIBRARY

Faptul că $|\Psi_-|^2 = 0$ înseamnă că în stare de triplet electronii sunt separaţi, deci molecula nu se formează, iar în stare de singlet atomii se atrag şi se formează molecula de hidrogen. Deci, starea fundamentală a moleculei este un singlet.

Între cei doi electroni cuplaţi se realizează o atracţie destul de puternică ce conduce la formarea unui sistem stabil. Un astfel de sistem are un caracter dinamic şi nu electrostatic ca în cazul legăturii ionice.

În concluzie, legătura între atomi cu formarea unor molecule homo- sau heteronucleare are loc numai când spinii electronilor de valenţă sunt antiparaleli.

III.3 Hibridizarea orbitalilor atomici

În situaţii destul de frecvente direcţiile după care sunt orientate covalenţele din moleculele diferitelor substanţe nu coincid cu cele ale orbitalilor atomici iniţiali.

Conform TLV, numărul de covalenţe pe care îl formează un atom este determinat în principal de configuraţia electronică a stratului de valenţă al acestuia. S-a observat că în numeroase cazuri numărul de covalenţe este mai mare decât numărul electronilor de valenţă singulari, iar unghiurile dintre covalenţe sunt diferite de cele dintre orbitalii atomici iniţiali.

Metoda hibridizării presupune utilizarea într-un alt mod a funcţiilor de undă Ψ_{nlm} în vederea explicării existenţei unor legături cu anumite proprietăţi direcţionale.

Orbitalii atomici utilizaţi de atomi în vederea formării unor legături chimice nu sunt orbitali atomici puri, ci sunt nişte combinaţii liniare ale acestora, numiţi *orbitali hibrizi.*

Hibridizarea orbitalilor atomici este utilizată pentru a explica formarea unui număr mai mare de covalenţe decât numărul electronilor necuplaţi din stratul de valenţă.

În urma hibridizării, din orbitali atomici cu energie apropiată ai aceluiaşi atom, care au geometrie diferită se formează orbitali care au aceeaşi formă, aceeaşi energie (sunt degeneraţi) şi care sunt orientaţi cât mai simetric în spaţiu. Orbitalii hibrizi sunt egali ca număr cu cei iniţiali

şi se ocupă cu electroni în ordinea crescătoare a energiei, conform regulii lui Hund şi principiului de excluziune al lui Pauli.

Un orbital hibrid care are simetrie cilindrică în jurul liniei de unire a celor două nuclee şi corespunde valorii L = 0 se numeşte orbital hibrid de tip σ, iar cel care corespunde valorii L = 1 se numeşte orbital hibrid de tip π.

Unghiurile dintre legăturile unui anumit atom sunt determinate de unghiurile dintre hibrizii σ. Axa unei legături π va coincide totdeauna cu aceea a unei legături σ. Un atom ai cărui orbitali atomici au fost hibridizaţi pentru a obţine hibrizi de tip σ se spune că se află în „stare de valenţă". O stare de valenţă este o stare imaginară şi este starea pe care o foloseşte atomul pentru a obţine combinaţia respectivă. Starea de valenţă este caracterizată printr-o aranjare particulară a hibrizilor σ şi nu este influenţată de prezenţa sau absenţa hibrizilor π.

Când se discută hibrizii σ se presupune că nucleul atomic se află în centrul figurii geometrice. Axele hibrizilor σ sunt dirijate de la nucleul atomic spre vârfurile figurii.

În tabelul III.4 sunt prezentate principalele stări de valenţă ale atomilor obţinute prin hibridizarea orbitalilor atomici.

Principiile de formare a orbitalilor hibrizi

1) Se consideră că molecula este situată în câmp magnetic slab, orientat de-a lungul axei Oz.
2) Funcţiile de undă hibride pot fi normate.
3) Funcţiile de undă hibride trebuie să fie ortogonale una pe alta $\left(\int \Psi_A \cdot \Psi_B dV = 0\right)$.
4) Dacă în formarea hibrizilor σ sunt incluşi orbitali p sau d, este necesar să se ia părţi egale ale funcţiilor de undă ale orbitalilor atomici cu momente unghiulare de semn opus (de exemplu: p_x şi p_y). Aceasta, deoarece momentul magnetic unghiular orbital rezultant în jurul axei z a legăturii trebuie să fie zero pentru un hibrid σ. În formarea orbitalilor hibrizi de tip π este necesar să fie luate părţi ale funcţiilor de undă atomice, astfel încât momentul unghiular al hibridului π să fie egal cu 1.

5) Funcţiile de undă hibride se calculează din funcţiile de undă atomice obişnuite pentru molecula de hidrogen.

Tabelul III.4 Stările de valenţă ale atomilor.

Starea de valenţă a atomului	Figura geometrică	O.A folosiţi	Număr de orbitali hibrizi formaţi
Liniară (digonală) sp	Linie dreaptă (180 °)	S,p_z; s,$1/\sqrt{2}$ p_x, $1/\sqrt{2}$ p_y,	2
Trigonală sp^2	Triunghi (120 °)	s, p_x, p_y	3
Tetraedrică (sp^3)	Tetraedru (109 ° 28')	s, p_x, p_y, p_z	4
Plan-pătrată (dsp^2)	Pătrat (90 °)	s, p_x, p_y,$1/\sqrt{2}$ d_{xy},$1/\sqrt{2}$ $d_{x^2-y^2}$	4
Bipiramidal-trigonală (sp^3d)	Bipiramidă trigonală	s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}	5
Octaedrică (sp^3d^2)	Octaedru regulat	s, p_x, p_y, p_z,d_{z^2}, $1/\sqrt{2}$ d_{xy},$1/\sqrt{2}$ $d_{x^2-y^2}$	6

III.3.1 Hibridizarea digonală – sp

Atomul de beriliu în stare fundamentală are configuraţia electronică $1s^2 2s^2$. Având în vedere această configuraţie, ar fi de aşteptat ca atomul de beriliu să se comporte ca un gaz inert şi, deci, să nu formeze nici un fel de legături. În realitate, atomul de beriliu formează în toate combinaţiile sale două covalenţe, ceea ce corespunde la doi electroni impari.

Pentru a explica divalenţa beriliului se consideră că mai întâi se produce o decuplare a electronilor din orbitalul 2s şi promovarea unuia

din electroni într-un orbital vacant 2p, obținându-se o structură electronică ce are doi electroni neîmperecheați.

Be: $1s^2 2s^2$ promovare $1s^2 2s^1 2p_z^1$

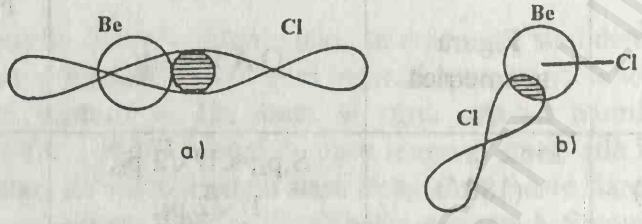


Figura III.6 *Formarea ipotetică a $BeCl_2$*

Dacă molecula de $BeCl_2$ s-ar forma așa în realitate, cele două legături Be-Cl ar trebui să formeze un unghi oarecare și să aibă tării diferite. Prin metode fizico-chimice s-a stabilit că cele două legături sunt coliniare. Acest lucru necesită ca ambele legături să fie egale ca mărime ceea ce înseamnă ca atomul de beriliu să utilizeze doi orbitali atomici echivalenți. De aici, rezultă că beriliu nu utilizează orbitalii 2s și $2p_z$ puri pentru formarea legăturilor chimice, ci utilizează orbitali hibrizi, perfect echivalenți și dirijați în spațiu.

Cele două funcții hibride Ψ_1 și Ψ_2 se pot scrie:

$$\Psi_1 = a.\Psi_s + b\Psi_{p_z}$$
$$\Psi_2 = a\Psi_s - b\Psi_{p_z}$$

Ele trebuie să fie normate și ortogonale:

$$\int \Psi_1^2 dV = 1$$
$$\int \Psi_1^2 dV = a^2 \int \Psi_s^2 dV + b^2 \int \Psi_{p_z}^2 dV + 2ab \int \Psi_s \Psi_{p_z} dV$$
$$\int \Psi_s \Psi_{p_z} dV = 0$$

și deci: $a^2 + b^2 = 1$, rezultă $b = \sqrt{1 - a^2}$.

$$\Psi_1 = a\Psi_s + \sqrt{1-a^2}\Psi_{p_z}$$

Ψ_1 are valoare maximă când $\partial\Psi / \partial\theta = 0$, deci unghiul dintre hibrizi este $\theta = 180°$. Orbitalii hibrizi sunt coliniari şi se întind de-a lungul axei z.

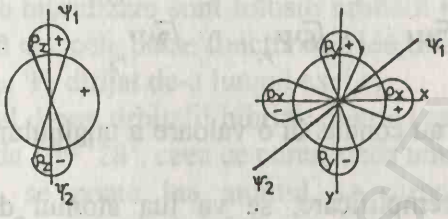
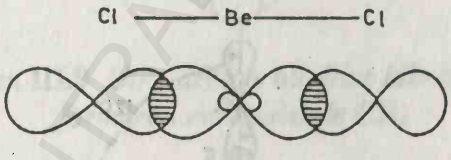


Figura III. 7 *Reprezentarea O. A ce participă la hibridizarea digonală; a) hibridizare digonală polară; b) hibridizare digonală ecuatorială.*

Orbitalii hibrizi sp vor forma legături mai puternice decât cele care s-ar fi format prin folosirea orbitalilor atomici s şi p puri. Deci, formarea moleculei de $BeCl_2$ în soluţie (în stare solidă este polimeră) are loc prin suprapunerea orbitalilor 3p ai atomilor de clor cu orbitalii hibrizi sp ai beriliului.



III.3.2 Hibridizarea trigonală – sp^2

În hibridizarea trigonală sau sp^2 sunt utilizaţi orbitalii s, p_x, p_y. Deoarece orbitalul atomic s are simetrie sferică, fiecare din cei trei orbitali hibrizi care se formează va conţine 1/3 din densitatea de sarcină a orbitalului s. Se obţin trei funcţii de undă hibride, Ψ_1, Ψ_2 şi Ψ_3. Se consideră în mod convenţional că Ψ_1 corespunde hibridului extins de-a lungul axei x.

În urma calculelor efectuate pentru cele trei funcții de undă hibride s-au obținut relațiile:

$$\Psi_1 = 1/\sqrt{3}\Psi_s + 2/\sqrt{3}\Psi_{p_x}$$
$$\Psi_2 = 1/\sqrt{3}\Psi_s - 1/\sqrt{6}\Psi_{p_x} + 1/\sqrt{2}\Psi_{p_y} \qquad \text{(III.27)}$$
$$\Psi_3 = 1/\sqrt{3}\Psi_s - 1/\sqrt{6}\Psi_{p_x} - 1/\sqrt{2}\Psi_{p_y}$$

Calculele au condus la o valoare a unghiului între cei trei orbitali hibrizi de 120°.

Pentru exemplificare, se va lua atomul de bor care prezintă configurația $1s^2 2s^2 2p_x^1$, deci care prezintă un singur electron impar. Deci, ar rezulta că borul este monovalent. În realitate, borul este trivalent, fapt ce se poate explica prin hibridizarea acestuia.

Furnizând energie suficientă atomului de bor, acesta va trece într-un stadiu excitat:

$$B: 1s^2 2s^2 2p_x^1 \rightarrow 1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1$$

care are trei electroni necuplați cu care va forma trei covalențe.

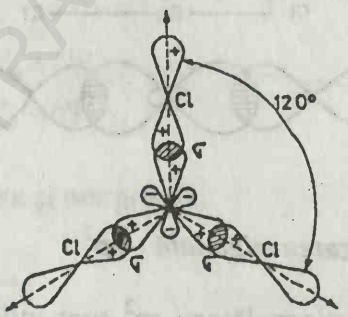


Figura III.8 *Utilizarea orbitalilor hibrizi în formarea moleculei de BCl_3.*

Și în acest caz este admisă formarea unor hibrizi echivalenți din orbitalii s și p puri ai atomului de bor, deoarece cele trei legături ale borului sunt echivalente. Axele hibrizilor sunt coplanare și unghiul între

hibrizi este de 120°. În molecula de BCl_3 legăturile B-Cl sunt de tip σ şi se formează prin suprapunerea orbitalilor hibrizi sp^2 ai borului cu orbitalii $3p_z$ ai clorului.

III.3.3 Hibridizarea tetraedrică – sp^3

În acest tip de hibridizare sunt folosiţi orbitalii s, p_x, p_y şi p_z şi se pot calcula şi în acest caz cele patru funcţii de undă hibride $\Psi_1,\Psi_2,\Psi_3,\Psi_4$. Convenţional se alege Ψ_1 dirijat de-a lungul axei z.

Pentru unghiul dintre orbitalii hibrizi, în urma calculelor efectuate s-a obţinut valoarea de 109 °28', ceea ce corespunde unui tetraedru.

Ca exemplu, se poate lua atomul de carbon, care în stare fundamentală are configuraţia electronică:

C: $1s^2 2s^2 2p^2$ promovare $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

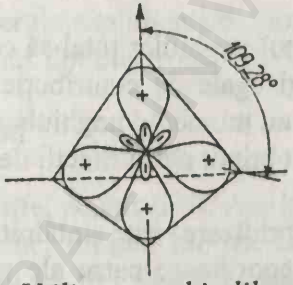


Figura III.9 *Utilizarea orbitalilor hibrizi sp^3 în formarea moleculei de CH_4.*

Molecula de metan este un exemplu în care carbonul este hibridizat sp^3 (fig. III.9). În urma excitării, în atomul de carbon apar patru electroni necuplaţi. Distribuţia electronică în orbitalii sp^3 este simetrică în jurul atomului de carbon. Deci, se poate afirma că molecula de metan se formează prin suprapunerea orbitalilor s ai celor patru atomi de hidrogen cu cei patru orbitali hibrizi ai atomului de carbon.

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

III.3.4 Hibridizarea plan-pătrată - dsp^2

Orbitalii atomici folosiţi pentru construirea orbitalilor hibrizi sunt: s, p_x, p_y, $1/\sqrt{2}\ d_{xy}$, $1/\sqrt{2}\ d_{x^2-y^2}$.

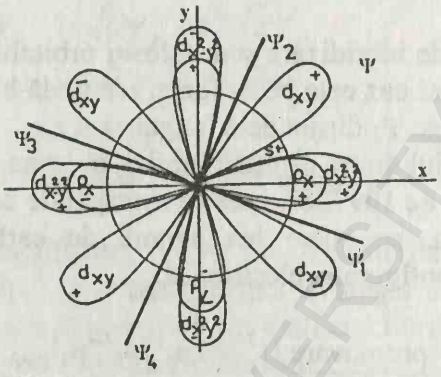


Figura III. 10 *Formarea orbitalilor hibrizi dsp^2.*

Pentru ca momentul unghiular total să corespundă hibrizilor σ (L = 0) vor fi utilizate părţi egale de contribuţie şi în cazul orbitalilor d (pentru acei orbitali care au momente unghiulare de semn opus). În urma efectuării calculelor s-au obţinut patru funcţii de undă hibride, iar unghiul dintre hibrizi este de 90°.

Acest tip de hibridizare este întâlnit în cazul combinaţiilor complexe cu număr de coordinare patru ale unor metale tranziţionale: Pt(II), Pd(II) etc.

III.3.5 Hibridizarea bipiramidal-trigonală - sp^3d

Orbitalii atomici folosiţi la obţinerea orbitalilor hibrizi sunt: s, p_x, p_y, p_z, d_z^2. Convenţional se reprezintă în două sisteme: în sistem de coordonate polare şi în sistem de coordonate carteziene (fig. III. 11).

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

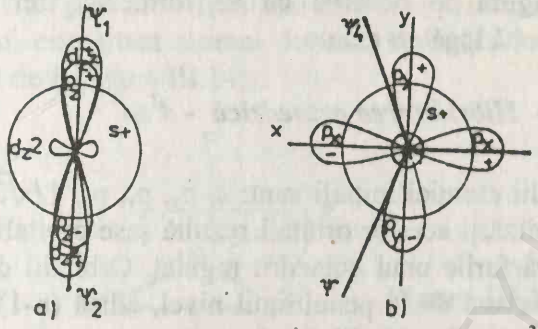


Figura III.11 *Formarea orbitalilor hibrizi sp^3d: a) plan axial; b) plan ecuatorial.*

Hibridizarea sp^3d se întâlneşte la fosfor, în cazul compuşilor de forma: PF_5, PCl_5. Atomul de fosfor în stare fundamentală are configuraţia electronică a ultimului strat: $3s^23p^3$. Deci, elementul este trivalent în mod normal (ex: PH_3, PCl_3).

Dacă primeşte energie suplimentară, atomul de fosfor trece într-o formă excitată în care unul din electronii din 3s va trece în orbitalul 3d liber:

$$3s^23p^3 \rightarrow 3s^13p^33d^1$$

Fosforul devine astfel pentavalent. Are loc hibridizarea celor cinci orbitali şi se formează cinci orbitali hibrizi. Din setul de cinci orbitali hibrizi s-a verificat faptul că trei dintre ei sunt identici şi fac între ei unghiuri de 120°. Molecula care se formează prin suprapunerea orbitalilor hibrizi sp^3d ai atomului de fosfor cu orbitalii 2p ai fluorului, de exemplu, are configuraţie de bipiramidă trigonală (fig. III. 12) simetrică, în care atomul de fosfor este situat în centru, iar atomii de fluor în cele cinci colţuri.

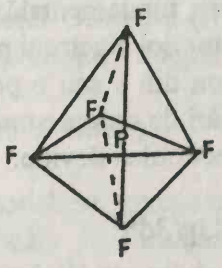


Fig. III. 12 *Structura moleculei de PF_5.*

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din figură se observă că se formează trei legături în plan ecuatorial şi două legături axiale.

III.3.6 Hibridizarea octaedrică - d^2sp^3

Orbitalii atomici iniţiali sunt: s, p_x, p_y, p_z, $1/\sqrt{2}\ d_z^2$, $1/\sqrt{2}\ d_{x^2-y^2}$. În urma hibridizării acestor orbitali rezultă şase orbitali hibrizi care sunt dirijaţi spre vârfurile unui octaedru regulat. Orbitalii de tip d care sunt folosiţi pot proveni de la penultimul nivel, adică $(n-1)d^2$,ns,np^3 sau din acelaşi nivel d ca şi orbitalii de tip s şi p: ns, np^3, nd^2. Pentru a face diferenţa între cele două situaţii, hibridizarea se notează: d^2sp^3 în primul caz şi sp^3d^2 în cel de-al doilea caz.

Se obţin doi orbitali hibrizi în plan polar şi patru orbitali hibrizi în plan ecuatorial.

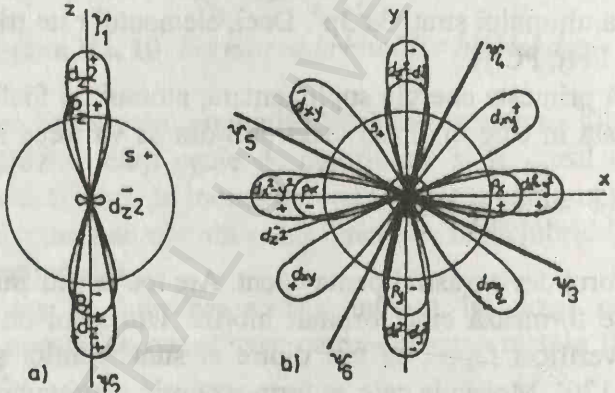


Figura III. 13 Hibridizarea octaedrică:
a) în plan axial; b) în plan ecuatorial.

Ca exemplu, se va lua cazul atomului de sulf, în SF_6. Atomul de sulf are configuraţia în starea fundamentală: $3s^23p^4$ şi apare bivalent în unii compuşi ca urmare a celor doi electroni p neîmperecheaţi.

Trecerea unui electron din s sau p pe orbitalii d vacanţi permite atomului de sulf să atingă stări de oxidare mai înalte: 4 şi 6. Pentru starea de oxidare 6 configuraţia electronică devine:

$$3s^23p^4 \rightarrow 3s^13p^33d^2$$

Se obţin astfel şase orbitali hibrizi care sunt perfect echivalenţi. În centrul octaedrului este situat atomul de sulf, iar colţurile acestuia sunt ocupate cu atomii de F (figura III.14).

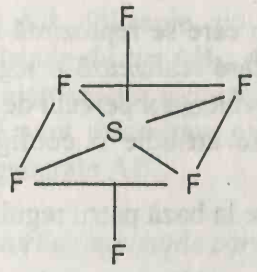


Figura III.14 *Structura moleculei* SF_6.

Acelaşi lucru este întâlnit şi în cazul majorităţii combinaţiilor complexe ale metalelor tranziţionale cu numărul de coordinaţie şase: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$,$[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[AlF_6]^{3-}$, etc.

III.4 Noţiuni de stereochimie

Stereochimia studiază configuraţia geometrică a moleculelor în corelaţie cu structura electronică a atomilor respectivi.

Configuraţia geometrică a unei molecule simple depinde de numărul şi orientarea legăturilor σ pe care le realizează atomul central A cu alţi atomi B, identici sau diferiţi, precum şi de numărul de perechi de electroni neparticipanţi din stratul exterior al atomului A.

Legăturile multiple, de tip π, δ, φ, nu manifestă nici o influenţă asupra geometriei moleculelor, ele influenţând numai unghiurile dintre valenţe, lungimea şi energia acestora.

Corelaţia dintre structura atomilor constituenţi şi geometria moleculelor a fost stabilită cu ajutorul mai multor modele empirice şi semiempirice, precum: modelul Gillespie (RPESV), modelul legăturilor tricentrice, modelul aproximărilor prin diagrama de corelaţie.

III.4.1 Modelul lui R. J. Gillespie

În cadrul acestui model se consideră că orientarea spaţială a legăturilor covalente σ pe care le formează un atom A depinde de numărul perechilor de electroni din stratul de valenţă al atomului A, care

fie participă la formarea legăturilor σ cu n atomi B, fie rămân ca perechi de electroni neparticipanți (x).

Electronii care participă la formarea legăturilor multiple nu se iau în considerare.

Formula generală prin care se reprezintă moleculele este: AB_nE_x, unde A este atomul central care realizează n legături σ cu n atomi B și care mai conține în stratul de valență x perechi de electroni neparticipanți.

Fiecărei molecule i se atribuie o configurație care depinde de valoarea sumei (n+x).

Teoria lui Gillespie are la bază patru reguli empirice fundamentale în cadrul mecanicii cuantice.

1) Perechile de electroni din stratul de legătură al unui atom A, implicat într-o moleculă de tip AB_nE_x, adoptă o poziție reciprocă încât să se afle la distanța maximă unele față de altele, pentru a diminua la minim repulsiile dintre ele.
2) O pereche de electroni neparticipanți (E) ocupă pe suprafața unui atom un spațiu mai mare decât un spațiu ocupat de o pereche de electroni de legătură, deoarece este atrasă de un singur nucleu. Deci, o pereche de electroni neparticipanți modifică geometria moleculelor, reduce numărul de legături AB, precum și unghiul dintre celelalte legături A-B pe care îl micșorează.
3) Spațiul ocupat de o pereche de electroni angajată într-o legătură covalentă scade cu creșterea electronegativității elementului. De exemplu, în combinațiile: NH_3, NF_3, H_2O, F_2O ($\chi_H = 2,1$; $\chi_F = 4,0$; $\chi_O = 3,44$; $\chi_N = 3,04$), unghiurile de valență scad așa cum rezultă în figura III. 15.

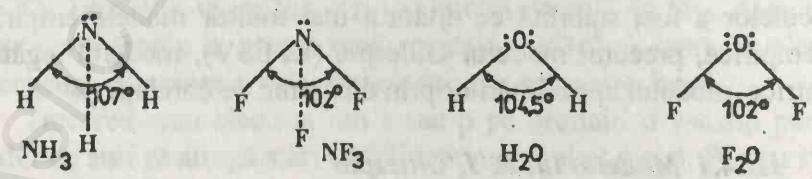


Figura III.15 *Valorile unghiurilor de valență la molecule de tip AB_3E și AB_2E_2.*

4) Două perechi de electroni ai unei legături duble sau trei perechi de electroni ai unei legături triple ocupă un spațiu mai mare decât o pereche de electroni angajați într-o legătură simplă.

Cu ajutorul modelului lui Gillespie pot fi prevăzute configurațiile geometrice ale unei molecule de tip AB_2, AB_3, AB_4, AB_5, AB_6 întâlnite frecvent la combinațiile elementelor reprezentative din blocurile s și p.

În tabelul III. 5 sunt prezentate principalele tipuri de molecule corespunzând formulei generale AB_n.

Tabelul III.5 Tipuri de molecule corespunzătoare formulei AB_n.

Numărul perechilor de electroni de legătură (n) al atomului A	Tipul de moleculă	Geometria moleculei	Exemple
2	AB_2	Liniară	$BeCl_2(g)$, CO_2 CS_2
3	AB_3	Trigonală	BF_3, BCl_3, NO_3^-
4	AB_4	Tetraedrică	CH_4, CCl_4, SO_4^{2-}
5	AB_5	Bipiramidă-trigonală	PF_5, $Fe(CO)_5$, PCl_5
6	AB_6	Octaedrică	SF_6, $[AlF_6]^{3-}$,
7	AB_7	Bipiramidă-pentagonală	IF_7

Unghiul de valență

În afară de forma geometrică, o altă caracteristică principală a moleculelor este și unghiul de valență. Unghiul de valență este unghiul cuprins între două perechi de electroni vecine, între două covalențe. În cazul configurațiilor moleculare corespunzând formulei generale AB_n, unghiurile de valență sunt dependente de numărul perechilor de electroni neparticipanți, notat cu n. Astfel, pentru n având valorile 2, 3, 4 și 6 unghiurile de valență sunt egale cu 180°, 120°, 109°28' și respectiv 90°.

III.4.2 Reprezentarea configurațiilor geometrice în cadrul modelului lui Gillespie

Configurația geometrică a moleculelor este determinată, conform teoriei valențelor dirijate, de tipul de hibridizare al orbitalilor atomici implicați în formarea legăturilor σ sau sunt purtători de perechi de electroni neparticipanți.

Pentru a stabili configurația geometrică a moleculei se aplică regulile din cadrul modelului Gillespie.

Pentru reprezentarea grafică a configurațiilor geometrice, „miezul atomic" al atomului A, format din nucleu și învelișul electronic interior, este asimilat cu o sferă inertă care nu influențează distribuția perechilor de electroni din stratul exterior. Fiecare pereche de electroni (n+x) se reprezintă printr-un punct pe suprafața sferei și apoi se unesc aceste puncte între ele prin drepte, obținându-se poliedre regulate care satisfac condiția ca distanța dintre două puncte vecine să fie maximă. Unind centrul sferei cu punctele de pe suprafața ei se stabilesc direcțiile legăturilor și pozițiile perechilor de electroni neparticipanți (figura III.16).

Modelul lui Gillespie simplifică problema stabilirii configurațiilor geometrice moleculare. Prin simpla atribuire a „tipului de configurație AB_nE_x" se poate stabili forma geometrică a moleculei indiferent de natura și numărul atomilor B care sunt legați de atomul A.

Pentru a stabili valoarea lui x se ia ca bază structura electronică a atomului A și multiplicitatea legăturii A-B (x fiind diferența dintre numărul total al perechilor de electroni la atomul A și perechile de electroni implicate în formarea legăturilor π, n și minus perechile de electroni implicate în formarea legăturilor multiple localizate sau delocalizate). De exemplu, în molecula SF_6, cei șase atomi exteriori ai S sunt implicați în formarea a șase legături σ, configurația finală fiind de tipul AB_6 – octaedrică; în SCl_4, doar patru electroni exteriori ai S formează patru legături σ, iar ceilalți doi rămân ca o pereche de electroni neparticipanți, configurația rezultată fiind AB_4E – bisfenoid; în molecula de SO_3 trei electroni exteriori ai atomului de S sunt folosiți la realizarea legăturilor σ și trei pentru formarea legăturilor π, rezultând configurația AB_3 – triunghiulară plană.

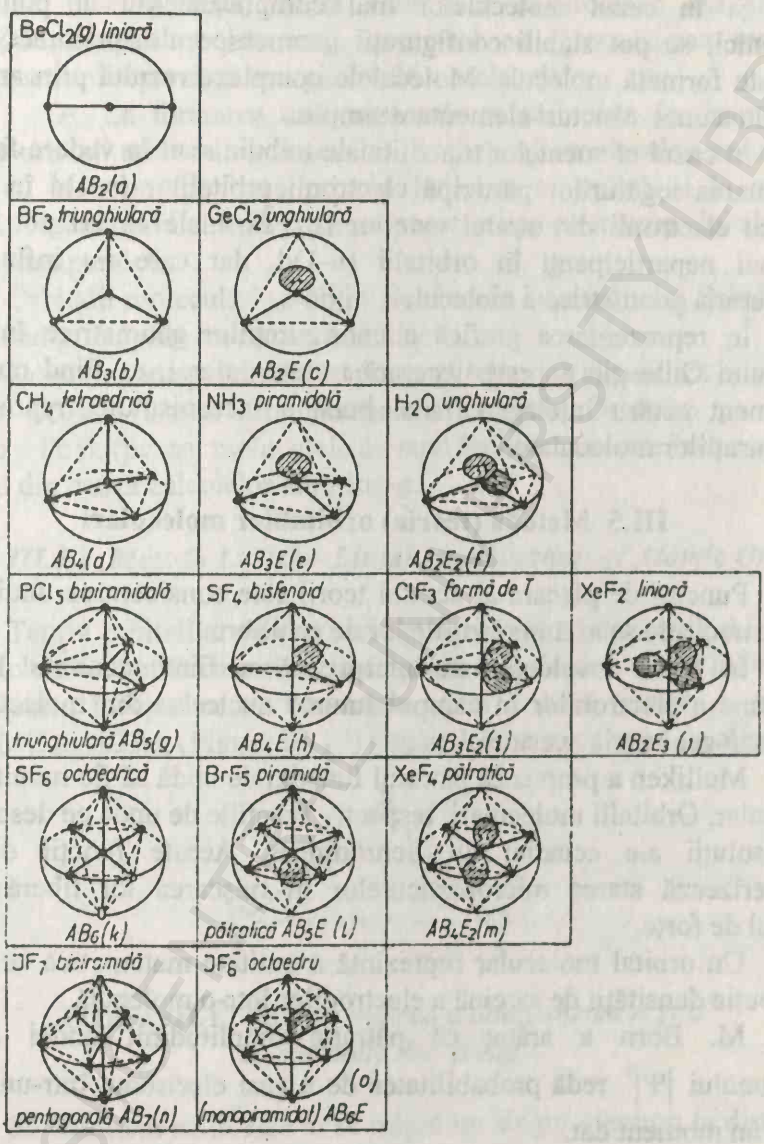


Figura III.16 *Configuraţiile moleculare şi forma moleculelor în cadrul modelului lui Gillespie.*

Şi în cazul moleculelor mai complicate sau al polimerilor anorganici, se pot stabili configuraţii geometrice ale monomerilor din care este formată molecula. Moleculele complexe rezultă prin aranjarea în spaţiu a unor structuri elementare simple.

În cazul elementelor tranziţionale trebuie avut în vedere faptul că la formarea legăturilor participă electronii orbitalilor (n-1)d în acelaşi timp cu electronii din stratul exterior (n). În unele cazuri pot rămâne electroni neparticipanţi în orbitalii (n-1)d, dar care nu influenţează configuraţia geometrică a moleculei.

În reprezentarea grafică a configuraţiilor geometrice în cadrul modelului Gillespie nu este necesară trasarea sferei, ea fiind numai un instrument pentru înţelegerea mai bună a mecanismului reprezentării configuraţiilor moleculare.

III.5 Metoda (teoria) orbitalilor moleculari

Punctul de plecare al acestei teorii este considerarea unui sistem în care nucleele se află în poziţiile lor de echilibru.

În TOM covalenţa este interpretată ca fiind rezultatul mişcării simultane a electronilor în câmpul tuturor nucleelor din moleculă care formează geometria acestora.

Mulliken a propus ca pătratul funcţiei de undă să fie numit orbital molecular. Orbitalii moleculari, respectiv funcţiile de undă ce descriu OM sunt soluţii ale ecuaţiei lui Schrödinger. Aceste funcţii de undă caracterizează starea microparticulelor în mişcarea lor liberă sau în câmpul de forţe.

Un orbital molecular reprezintă o entitate matematică ce descrie distribuţia densităţii de sarcină a electronilor într-o moleculă.

M. Born a arătat că pătratul amplitudinii undei asociate electronului $|\Psi|^2$ redă probabilitatea de a găsi electronul într-un anumit loc la un moment dat.

Procedeul utilizat în MOM se poate reda astfel:

- Un electron care se află într-o anumită stare este descris cu ajutorul unui set de patru numere cuantice: n, l ,m, s.

➢ Fiecare funcție de undă moleculară corespunde unei valori energetice bine definite; suma energiilor electronilor din orbitalii moleculari ocupați cu electroni, corectată cu interacțiunea reciprocă dintre electroni reprezintă energia totală a moleculei.

➢ La formarea unei molecule se stabilește în primul rând seria de orbitali moleculari disponibili, iar orbitalii moleculari rezultați se ocupă cu electroni pe baza principiilor care se aplică și la orbitalii atomici. Fiecare orbital molecular se poate ocupa cu maxim doi electroni cu spini antiparaleli.

Orbitalii moleculari se obțin plecând de la ecuația lui Schrödinger și aplicând principiile mecanicii cuantice.

Două metode prezintă o importanță teoretică și practică, și anume: metoda LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) și metoda Hartree – Fock (pentru moleculele cu strat închis) care este însă mai puțin aplicată din cauza calculelor laborioase.

III.5.1 Metoda LCAO – Liniar Combination of Atomic Orbitals

Teoria orbitalilor moleculari spune că într-o moleculă AB există cel puțin un orbital Ψ care se extinde peste ambele nuclee ale atomilor A și B. Pentru început se va considera cazul a două nuclee A și B cu sarcinile $Z_A e$ și $Z_B e$, (Figura III.17) situate la distanța r unul de altul.

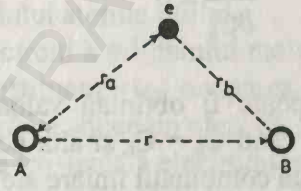


Figura III.17 *Reprezentarea a două nuclee A și B cu sarcinile $Z_A e$ și $Z_B e$.*

Să admitem că în sistem se mișcă un singur electron la distanța r_a și r_b de cele două nuclee care sunt identice.

O funcție de undă Ψ_a descrie comportarea electronului când acesta se află în imediata apropiere a nucleului A (deci numai sub influența atomului A), iar o funcție de undă Ψ_b va descrie comportarea electronului

în preajma nucleului B. Aceste două situații sunt cazuri extreme pentru că, de fapt, electronul se află sub influența ambelor nuclee.

În acest caz va trebui să existe o funcție de undă – orbital molecular – provenită din combinarea liniară a orbitalilor atomici Ψ_a și Ψ_b care va descrie starea electronului în câmpul celor două nuclee:

$$\Psi = N(C_a\Psi_a \pm C_b\Psi_b) \qquad \text{(III.28)}$$

unde N este constanta de normare, iar C_a și C_b sunt coeficienți numerici. Pentru a calcula valorile acestor coeficienți numerici care să descrie cât mai corect orbitalul molecular cel mai apropiat de realitate se aplică metoda perturbațiilor. Se scrie un număr de funcții de undă Ψ, dând valori diferite coeficienților C_a și C_b și atribuind fiecărei funcții o energie corespunzătoare: E_1, E_2, ...E_n. Orice combinare liniară a funcțiilor Ψ_a și Ψ_b va conduce la o energie mai coborâtă decât aceea care corespunde fiecărei funcții de undă luată separat. Metoda perturbațiilor arată că aproximarea cea mai adecvată pentru valoarea reală a funcției de undă va fi aceea care conduce la valoarea cea mai coborâtă a energiei. Asta înseamnă că energia E trebuie să aibă un minim față de coeficienții C_a și C_b:

$$\frac{\partial E}{\partial C_a} = 0 \qquad \text{și} \qquad \frac{\partial E}{\partial C_b} = 0$$

Ecuația din care poate fi obținută valoarea energiei are două rădăcini, una pentru cazul când $C_a = C_b$ și alta pentru $C_a = -C_b$, de unde rezultă că se vor obține două combinații liniare ale funcțiilor de undă:

$$\Psi_+ = N.C_a(\Psi_a + \Psi_b) \qquad \text{(III.29)}$$

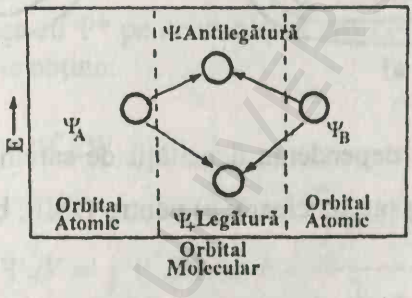
$$\Psi_- = N.C_b(\Psi_a - \Psi_b) \qquad \text{(III.30)}$$

Funcția de undă Ψ_+ corespunde unui nor de sarcină cu densitate maximă situată în regiunea dintre cele două nuclee, situație ce corespunde formării unei legături între cei doi atomi A și B. Acest lucru conduce la o scădere a energiei în comparație cu cazul când cei doi atomi sunt separați. Funcția de undă Ψ_+ se numește orbital molecular de legătură.

Funcţia de undă Ψ_- corespunde orbitalului molecular de antilegătură, deoarece este caracterizată de o stare energetică mai înaltă, în care densitatea electronică este deplasată în afara regiunii internucleare.

Combinarea liniară a orbitalilor atomici pentru a forma un orbital molecular de legătură poate avea loc dacă sunt îndeplinite o serie de condiţii:

- Cele două funcţii de undă atomice să aibă stări energetice apropiate ca valoare.
- Suprapunerea orbitalilor atomici să fie maximă.
- Să aibă aceeaşi simetrie faţă de axa moleculară A-B.



Orbitalul molecular de legătură are energia mai mică decât orbitalul atomic din care provine, iar orbitalul de antilegătură are energia mai mare decât a orbitalului atomic iniţial.

Ocuparea cu electroni a orbitalului molecular de legătură conduce la legarea atomilor constituenţi, iar ocuparea cu electroni a orbitalului molecular de antilegătură va aduce un efect de relaxare.

Probabilitatea de existenţă a electronilor este dată de relaţia:

$$P = |\Psi|^2 = \Psi.\Psi^*$$

$$\Psi_+^2 = C_a^2\Psi_a^2 + 2C_aC_b\Psi_a\Psi_b + C_b^2\Psi_b^2 \qquad \text{(III.31)}$$

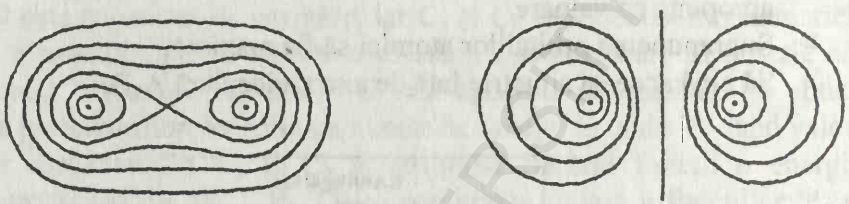
În punctul median al distanţei dintre cei doi atomi $\Psi_a = \Psi_b$ şi avem două posibilităţi:

$$\Psi_+^2 = 4\Psi_a^2$$

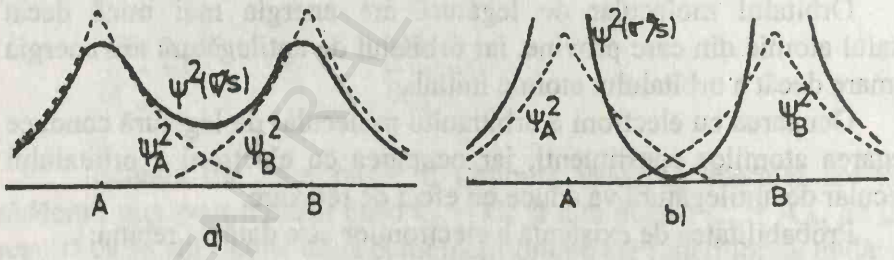
$$\Psi_-^2 = 0$$

Deci, funcţia Ψ_+ corespunde unei îngrămădiri de sarcini între nuclee, iar Ψ_- corespunde lipsei de sarcină în aceeaşi regiune. Acest lucru poate fi redat grafic în mai multe moduri:

- trasând liniile de densitate electronică constantă în cazul a două nuclee identice: a) pentru OML, b) pentru OMA:



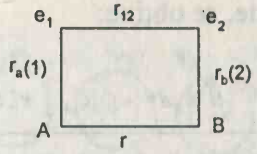
- trasând dependenţa densităţii de sarcină $\left(\left|\Psi^2\right|\right)$ în funcţie de distanţa internucleară: a) pentru OML, b) pentru OM:



Molecula de hidrogen

Când cei doi atomi sunt la distanţă ∞ va exista pentru atomul A o funcţie de undă care va descrie starea electronului în câmpul nucleului A. La fel şi pentru cazul atomului B.

Dacă cei doi atomi se apropie până la o distanţă de echilibru r, are loc interacţiunea mecanic-cuantică între cele două nuclee.



$$\Psi_{\pm} = C_a \Psi_a \pm C_b \Psi_b$$

Pentru evaluarea orbitalilor moleculari se consideră forma operatorială a ecuației lui Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \qquad \text{(III.32)}$$

și se înmulțește la stânga cu Ψ* pentru a obține probabilitatea de existență a electronului. Astfel, se obține:

$$\Psi^* \hat{H}\Psi = \Psi^* E\Psi$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{H}\Psi dV = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* E\Psi \Rightarrow E = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{H}\Psi dV}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi}$$

Dacă funcțiile de undă Ψ_a și Ψ_b sunt soluții ale ecuației lui Schrödinger, atunci și combinațiile liniare ale acestora ($\Psi_a + \Psi_b$) și ($\Psi_a - \Psi_b$) vor fi soluții ale ecuației lui Schrödinger.

$$\Psi_{\pm} = C_A \Psi_A \pm C_B \Psi_B$$

În aceste condiții expresia care redă energia orbitalului molecular este:

$$E_{\pm} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (C_A \Psi_A + C_B \Psi_B)^* \hat{H} (C_A \Psi_A + C_B \Psi_B) dV}{\int_{-\infty}^{\infty} \left| (C_A \Psi_A \pm C_B \Psi_B) \right|^2 dV}$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dezvoltând această expresie, se obţine:

$$E_{\pm} = \frac{C_A^2 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_A^* \hat{H} \Psi_A dV + C_A C_B \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_A^* \hat{H} \Psi_B dV + C_B C_A \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_B^* \hat{H} \Psi_A dV + C_B^2 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_B^* \hat{H} \Psi_B dV}{C_A^2 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_A^2 dV + 2C_A C_B \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_A \Psi_B dV + C_B^2 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_B^2 dV} \quad \text{(III.33)}$$

Se fac unele notaţii atât pentru numărător, cât şi pentru numitor, şi anume:

$$C_A^2 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_A^* \hat{H} \Psi_A dV = H_{AA}$$

$$C_B^2 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_B^* \hat{H} \Psi_B dV = H_{BB}$$

$$C_A C_B \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_A^* \hat{H} \Psi_B dV = H_{AB} = H_{BA} = \beta$$

şi care se numeşte integrală de rezonanţă, şi:

$$C_A^2 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_A^2 dV = S_{AA}$$

$$C_B^2 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_B^2 dV = S_{BB}$$

$$C_A C_B \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_A \Psi_B dV = S_{AB}$$

numite integrale de suprapunere.

Când integrala de suprapunere este nulă ($S_{AB} = 0$) înseamnă că cele două orbitale atomice Ψ_A şi Ψ_B nu se suprapun. Când integrala de suprapunere este egală cu unitatea cele două orbitale atomice se suprapun total.

BCU CLUJ/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

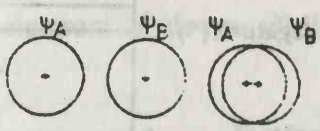


Figura III. 18 *Suprapunerea orbitalilor atomici în cazul a doi atomi A şi B.*

Cu cât valoarea integralei de suprapunere va fi mai mare, cu atât tăria legăturii chimice va fi mai mare şi distanţa dintre cele două nuclee mai mică.

Semnificaţia integralei de rezonanţă se demonstrează astfel: se iau doi oscilatori armonici A şi B cu frecvenţe foarte apropiate. La început se lasă să vibreze doar primul oscilator (A); cel de-al doilea va începe să vibreze cu o amplitudine din ce în ce mai mare. Amplitudinea lui A va scădea până se ajunge la situaţia când A se opreşte, în timp ce oscilatorul B vibrează cu amplitudine maximă. După ce a fost atins acest stadiu, energia se reîntoarce la A şi procesul continuă prin schimbul de energie între atomii A şi B, şi apoi între B şi A. Dacă cei doi oscilatori au aceeaşi frecvenţă a vibraţiei se spune despre ei că sunt în rezonanţă.

În acest caz expresia energiei orbitalului molecular este:

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm \beta}{1 \pm S_{AB}} \qquad \text{(III.34)}$$

Uneori este util să fie redate energiile calculate ale orbitalilor moleculari sub forma unor diagrame. Energiile orbitalilor moleculari se aranjează în ordinea crescătoare a valorilor lor, fiecare energie fiind reprezentată printr-o linie orizontală. Pentru orbitalii dublu degeneraţi se utilizează două linii orizontale apropiate. Într-o moleculă, unele orbitale moleculare de legătură au o energie mai scăzută, altele (de antilegătură) au o energie mai mare, iar cele de nelegătură au energia nulă, egală cu a punctului de referinţă. (Figura III. 19)

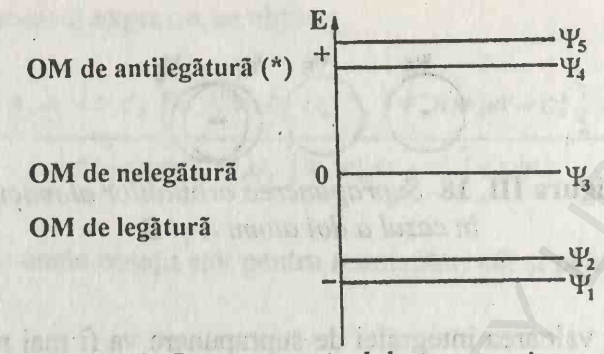


Figura III.19 *Diagrama nivelelor energetice pentru diferite tipuri de orbitali moleculari.*

Aşa cum se observă şi din figura III.19 orbitalii cu $E < 0$ corespund orbitalilor moleculari de legătură, iar cei cu $E > 0$ corespund orbitalilor moleculari de antilegătură. Orbitalii care au $E = 0$ se numesc orbitali moleculari de nelegătură, deoarece în urma combinării funcţiilor de undă a orbitalilor atomici aceştia nu–şi modifică energia.

Ideea de bază în MOM este că o covalenţă este realizată prin contopirea a doi orbitali atomici şi are ca rezultat formarea unui OML care are energie joasă şi a unui OMA de energie mai ridicată.

Prin combinarea liniară a n OA se obţin n OM, din care jumătate sunt de legătură şi jumătate de antilegătură. Ocuparea cu electroni a orbitalilor moleculari se face respectând aceleaşi principii ca şi la orbitalii atomici:

- se ocupă cu electroni în ordinea creşterii energiei, de la $E_{min.}$ la $E_{max.}$;
- principiul lui Pauli;
- regula lui Hund.

Pentru a putea evalua stabilitatea unei molecule, comparativ cu atomii izolaţi, se foloseşte noţiunea de „ordin de legătură" sau „multiplicitatea legăturii covalente"

Ordinul de legătură în TOM se calculează cu relaţia:

$$O.L = \frac{N - N^*}{2} \qquad \text{(III.35)}$$

unde N este numărul electronilor de pe OML, iar N^* este numărul electronilor de pe OMA.

III.5.2 Orbitalii moleculari bicentrici

Orbitalii moleculari bicentrici sunt de mai multe tipuri în funcţie de natura orbitalilor atomici care s-au combinat liniar. Ei diferă prin simetrie de orbitalii atomici din care provin, fiind caracterizaţi de un număr cuantic orbital secundar (L sau λ). În tabelul III.6 sunt date principalele caracteristici ale orbitalilor moleculari bicentrici.

Tabelul III.6 Caracteristicile orbitalilor moleculari bicentrici.

L(λ)	simbol	O.A iniţiali	Numărul lobilor care se contopesc
0	σ	s,p,d,f	1
1	π	p,d,f	2
2	δ	d,f	4
3	φ	f	8

a) Orbitali moleculari de tip σ

Aceşti orbitali moleculari se formează prin contopirea unui singur lob din orice tip de orbitali atomici identici sau diferiţi. În figura III.20 este redat modul de formare a diferiţilor orbitali moleculari de tip σ (sau σ^*). Orbitalul molecular de legătură de tip σ are simetrie cilindrică şi nu prezintă plan nodal între nuclee, în timp ce orbitalul molecular de antilegătură, σ^*, prezintă un plan nodal între nuclee, zonă în care densitatea electronică dintre nuclee se anulează.

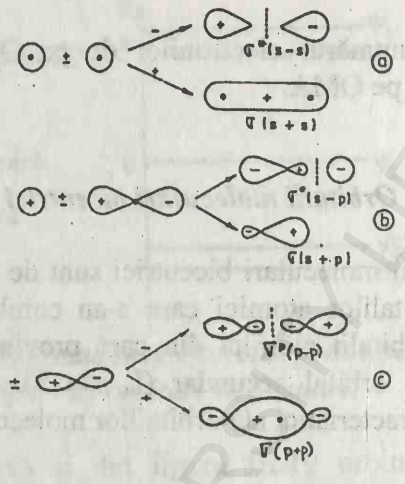


Figura III.20 *Formarea orbitalilor moleculari de tip σ.*
a) σ (s-s); b) σ(s-p); c) σ(p-p).

a) Orbitali moleculari de tip π

Orbitalii moleculari de tip π se formează prin contopirea a câte doi lobi din orbitalii p, d sau f şi sunt redaţi în figura III.21.

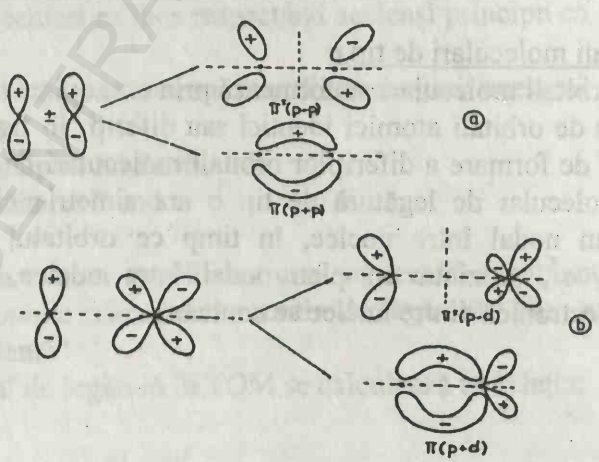


Figura III.21 *Formarea orbitalilor moleculari de tip π.*

BCU IASI/CENTRALA UNIVERSITARA/LIBRARY

Orbitalii moleculari de tip π de legătură au un plan nodal care separă cei doi lobi, în care funcția de undă prezintă semne contrare, în timp ce orbitalul de antilegătură, π^*, are două plane nodale, din care unul este perpendicular pe axa internucleară.

Orbitalii moleculari de tip δ rezultă prin contopirea a câte patru lobi din orbitalii d sau f, iar cei φ rezultă prin contopirea a opt lobi, provenind din orbitalii de tip f. Orbitalii moleculari de tip δ și φ au o structură mai complexă și apar într-un număr redus de cazuri.

Orbitalii moleculari cei mai stabili sunt cei care se formează prin contopirea orbitalilor atomici cu energie apropiată.

Succesiunea energetică a orbitalilor moleculari este următoarea:

$$\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \sigma_{2pz} < \pi_{2px} \equiv \pi_{2py} < \pi^*_{2px} \equiv \pi^*_{2py} < \sigma^*_{2pz} < \sigma_{3s} \ldots\ldots$$

Direcția de interacțiune a orbitalilor atomici a fost considerată în toate cazurile axa Oz. În figura III.22 se reprezintă grafic succesiunea energetică a orbitalilor moleculari, rezultată din schema de formare a orbitalilor moleculari pentru moleculele biatomice, homonucleare ale elementelor din perioada a 2-a.

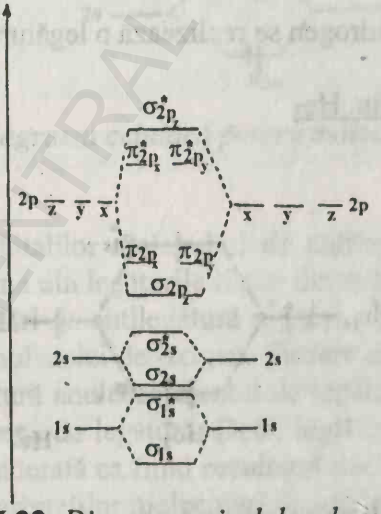


Figura III.22 *Diagrama nivelelor de energie pentru moleculele biatomice.*

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Formarea orbitalilor moleculari se poate reda pe baza diagramelor celulare (diagrame moleculare) care cuprind orbitalii atomici inițiali în părțile laterale, iar în centru sunt situate orbitalii moleculari care se formează prin contopirea orbitalilor atomici.

Exemple:

a) Molecula de hidrogen, H_2

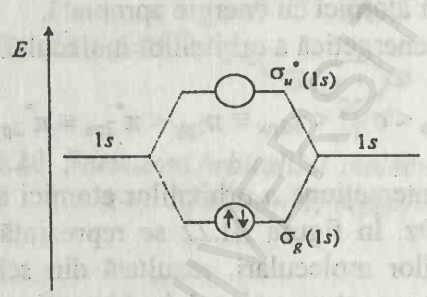


Figura III. 23 *Diagrama celulară pentru molecula de hidrogen.(O.L = 1)*

Între cei doi atomi de hidrogen se realizează o legătură covalentă de tip σ.

b) Molecula de heliu, He_2

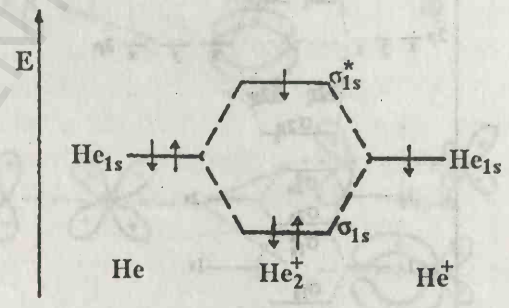


Figura III.24 *Diagrama celulară pentru He_2 (O.L. = 0).*

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În molecula de heliu nu există efect de legătură din cauza relaxării produsă de electronii din orbitalul molecular de antilegătură σ^*_{1s}. Molecula de heliu nu se formează.

c) Molecula de oxigen, O_2

Molecula de oxigen conține în total 16 electroni. Diagrama celulară pentru această moleculă este redată în figura III.25.

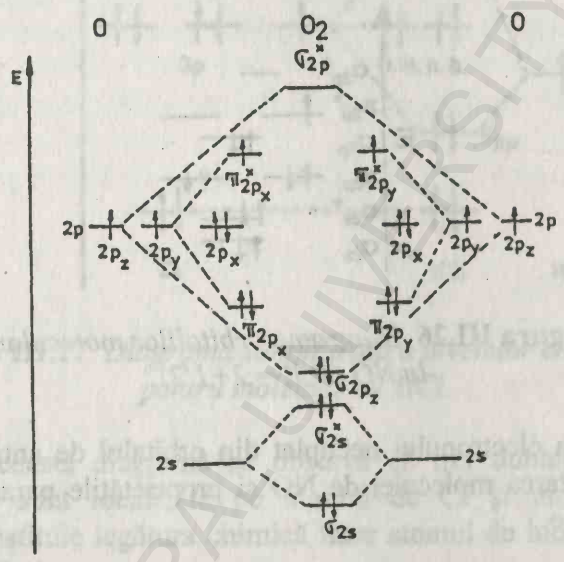


Figura III.25 *Diagrama celulară pentru molecula de O_2 (O.L = 2).*

Ocuparea orbitalilor moleculari de antilegătură cu doi electroni necuplați anulează una din legăturile liante dintre atomi. Electronii impari din orbitalii moleculari de antilegătură π^*_{2px} și π^*_{2py} explică proprietățile paramagnetice ale moleculei de oxigen. Fiecare din cei doi electroni din orbitalii de antilegătură anulează efectul de legătură a câte unui electron din orbitalii π_{2px} și π_{2py} de legătură. Deci, legătura netă din molecula de oxigen poate fi considerată ca fiind rezultatul unei legături duble ($\sigma + \pi$). Totodată, ocuparea orbitalilor moleculari de antilegătură poate fi corelată și cu distanța dintre atomii de oxigen care este de 1,207 Å.

Acestea au fost câteva exemple pentru cazul când moleculele biatomice sunt homonucleare, dar se pot trasa diagrame celulare asemănătoare şi pentru moleculele biatomice *heteronucleare.*

a) Molecula de monoxid de azot, NO

Pentru molecula de NO diagrama celulară este redată în figura III.26.

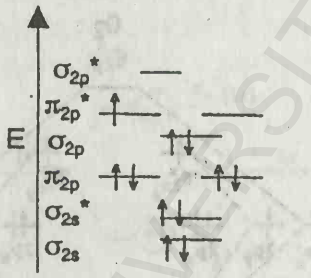


Figura III.26 *Diagrama orbitalilor moleculari la NO (O.L = 2+1/2).*

Prezenţa electronului necuplat din orbitalul de antilegătură π^*_{2px} explică dimerizarea moleculei de NO şi proprietăţile paramagnetice ale acestei molecule.

$$2NO \rightleftharpoons N_2O_2$$

b) Molecula de HCl

În cazul moleculei de HCl sunt luaţi în considerare orbitalii 1s ai atomului de hidrogen, 1s, 2s, 2p, 3s şi 3p ai atomului de clor. Orbitalul atomic 1s al atomului de hidrogen ar putea să se combine cu un orbital atomic al atomului de clor, care ar putea fi 1s, 2s, 3s sau $2p_z$.

Un orbital molecular posibil de acest tip va fi localizat mai ales pe clor şi nu va fi un orbital molecular în adevăratul sens. Din acest motiv nu se aleg combinaţii liniare între $(1s)_H$ şi $(2s)_{Cl}$ sau $(2p_z)_{Cl}$, respectiv $(3s)_{Cl}$. Deci, mai rămâne o singură posibilitate:

$$\Psi_{mol} = C_1\Psi_{(1s,H)} + C_2\Psi_{(3p_z,Cl)}$$

Diagrama simplificată a nivelelor energetice pentru molecula de HCl este redată în figura III.27.

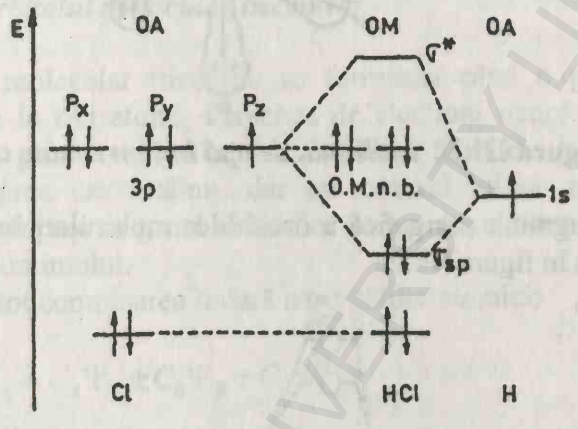


Figura III.27 *Diagrama simplificată a nivelelor energetice pentru molecula de HCl.*

Din această diagramă se observă că trei dublete de electroni neparticipanți sunt localizate pe atomul de Cl şi un singur dublet electronic constituie legătura chimică între atomul de hidrogen şi cel de clor (covalență σ).

Diagrame celulare pot fi trasate şi pentru *molecule heteronucleare triatomice.*

a) Molecula de apă.

În stare fundamentală, molecula de apă are o structură unghiulară, cu unghiul dintre legături de 104,5 °. Structura liniară a moleculei de apă a fost contrazisă de valoarea momentului de dipol electric permanent (μ = 1,84 D).

Atomul de oxigen din molecula de apă este înconjurat de patru dublete de electroni, aranjamentul cel mai potrivit fiind sub formă de tetraedru regulat (Fig.III.28).

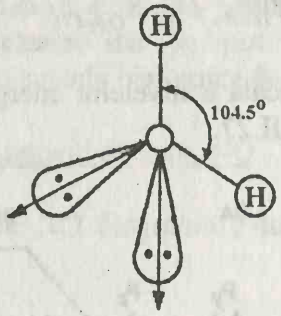


Figura III.28 *Molecula de apă în coordonate carteziene.*

Diagrama energetică a orbitalilor moleculari în molecula de apă este redată în figura III.29.

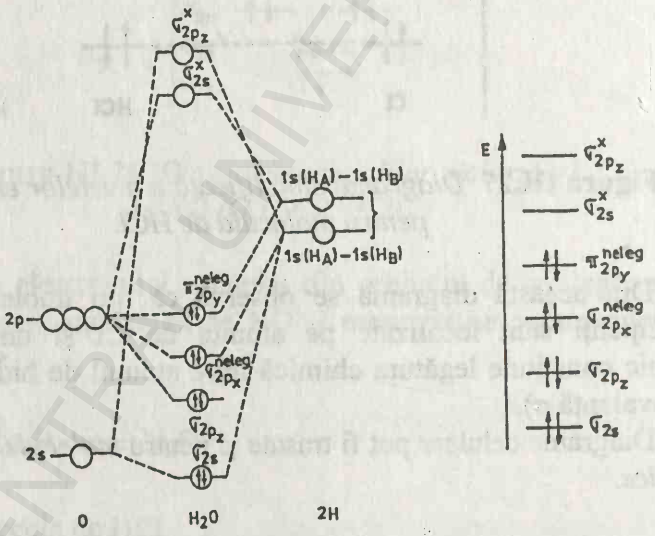


Figura III.29 *Diagrama nivelelor energetice în molecula de apă.*

Se observă că, din cei patru orbitali atomici din stratul de valență ai atomului de oxigen și din cei doi orbitali atomici de la cei doi atomi de hidrogen, rezultă șase orbitali moleculari: doi OM de legătură, doi OM de nelegătură și doi OM de antilegătură. Cei opt electroni de valență ai moleculei de apă vor ocupa doi OM de legătură (σ_{2s} și σ_{2pz}) și doi orbitali moleculari de nelegătură (σ_{2px} și π_{2py}). Orbitalii de antilegătură (σ^*_{2s} și σ^*_{2pz}) nu sunt ocupați cu electroni.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TOM utilizată pentru descrierea moleculei de apă arată că legăturile dintre hidrogen şi oxigen sunt delocalizate, fiecare legătură O-H fiind independentă una de alta.

III.5.3 Orbitalul molecular tricentric

Orbitalul molecular tricentric se formează când o pereche de electroni aparţine la trei atomi. Perechea de electroni ocupă un orbital molecular format prin combinarea a trei orbitali atomici. Acest tip de orbital nu este prea des întâlnit, dar cu ajutorul lui se pot explica structurile unor compuşi de genul hidrurilor de bor sau al unor combinaţii ale beriliului şi aluminiului.

Se aplică tot combinarea liniară a orbitalilor atomici:

$$\Psi_{\pm} = C_A\Psi_A \pm C_B\Psi_B \pm C_C\Psi_C \qquad \text{(III.36)}$$

În cazul moleculelor tricentrice se obţin integrale de rezonanţă diferite:

$H_{AB} = \beta$; $H_{AC} = H_{BC} = \gamma$

şi, deci, expresia pentru energia orbitalilor moleculari devine:

$$E_{\pm} = H_{AA} + \frac{\beta}{2} \pm \sqrt{\frac{\beta^2}{4} + 2\gamma^2} \qquad \text{(III.37)}$$

Concret s-a observat că formarea legăturii tricentrice are loc ca urmare a suprapunerii unui orbital bicentric cu un orbital atomic şi nu prin suprapunerea a trei orbitali atomici.

Legătura tricentrică deschisă. În acest caz cei trei atomi sunt coliniari sau aproape coliniari. Dacă C este atomul central, integrala de rezonanţă β se va anula, şi atunci expresia energiei orbitalului molecular devine:

$$E_{\pm} = H_{AA} \pm \gamma\sqrt{2} \qquad \text{(III.38)}$$

În acest caz se formează trei orbitali moleculari: un orbital molecular de legătură, un orbital molecular de antilegătură şi un orbital molecular de nelegătură.

Legătura tricentrică închisă. În cazul legăturii tricentrice închise cei trei atomi A, B, C sunt aşezaţi în colţurile unui triunghi echilateral şi cele două integrale de rezonanţă sunt egale ($\beta = \gamma$).
Expresia energiei pentru orbitalul molecular de legătură şi de antilegătură este:

$$E_+ = H_{AA} + 2\beta \qquad \text{pentru OML}$$
$$E_- = H_{AA} - \beta \qquad \text{pentru OMA.}$$

III.6 Legături π

Orbitalii atomici ocupaţi cu un singur electron nu se transformă întotdeauna în orbitale hibride.

De exemplu, dacă atomul de carbon este hibridizat trigonal (sp^2) apar trei hibrizi trigonali de tip σ, iar orbitalul p_y rămâne nefolosit. Orbitalul $2p_y$ care rămâne are axa perpendiculară pe planul orbitalilor hibrizi, un lob fiind situat deasupra planului, iar altul dedesubt (figura III.30). Se formează o legătură –C-C- de tip σ prin suprapunerea a doi orbitali hibrizi sp^2 şi patru legături σ, C-H prin suprapunerea orbitalilor hibrizi sp^2 ale atomilor de carbon cu orbitalii s ai atomilor de hidrogen. Toţi aceşti termeni sunt coplanari.

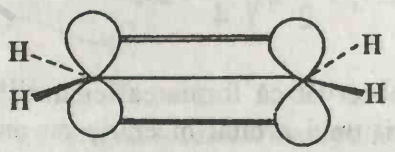


Fig. III.30 *Formarea legăturii π în planul xy.*

În cazul moleculei de C_2H_4 există posibilitatea suprapunerii laterale a celor doi orbitali atomici $2p_z$ care au rămas nehibridizaţi de la fiecare atom de carbon. Această suprapunere nu va fi la fel de mare ca cea din legăturile σ, dar va fi apreciabilă, deoarece axele orbitalilor p_z sunt paralele. Cea de-a doua legătură între atomii de carbon este de tip π. Legătura de tip π este mai slabă decât legătura σ. Orice încercare de a

roti molecula în jurul axei –C-C- va avea ca rezultat ruperea legăturii. Suprapunerea orbitalului $2p_z$ pentru a forma legătura π este redată prin linii duble orizontale.

Orientarea hibrizilor σ dictează forma moleculei. Legătura π nu modifică forma de bază a moleculei, ci numai dimensiunile acesteia. Peste legătura σ se suprapun legături π pure.

În molecula de acetilenă atomii de carbon utilizează orbitalii hibrizi sp liniare pentru a forma legăturile σ ale scheletului: H-C-C-H lăsând câte doi orbitali 2p nemodificați la fiecare atom de carbon. Prin suprapunerea laterală a acestor doi orbitali 2p rămași nemodificați se formează două legături π, în final formându-se o legătură triplă -C≡C- în molecula de acetilenă (Figura III.31).

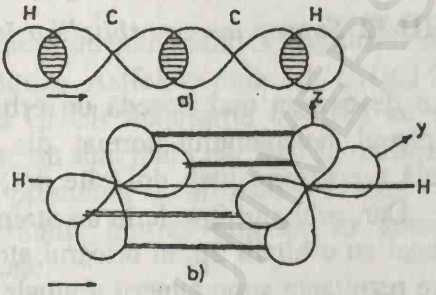


Figura III.31 *Formarea legăturilor π în acetilenă.*

Cele două legături π din molecula de acetilenă formează un nor de sarcină cu simetrie cilindrică în jurul axei –C-C-.

III.7 Localizarea şi delocalizarea orbitalilor

Formarea legăturilor a fost urmărită mai ales la orbitalii care cuprindeau două nuclee. Acesta este cazul orbitalilor localizați care trebuie deosebiți de orbitalii delocalizați ce sunt asociați mai multor nuclee.

Unele structuri chimice moleculare pot fi discutate mai exact dacă este utilizat acest concept de orbitali delocalizați.

Cel mai bun exemplu în acest sens este molecula de benzen. Atomii de carbon folosesc câte trei orbitali hibrizi sp^2 şi le mai rămâne un orbital 2p perpendicular pe plan. Prin suprapunerea orbitalilor sp^2 se formează un hexagon din şase atomi de carbon aşezați într-un plan şi

legați între ei prin legături σ. Prin suprapunerea orbitalilor hibrizi sp^2 ai atomilor de carbon cu orbitalii s ai atomilor de hidrogen se formează legăturile C-H de tip σ, care sunt situate în același plan (Figura III.32).

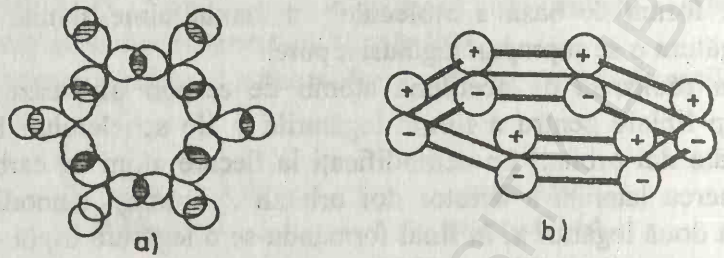


Figura III.32 *Suprapunerea orbitalilor în benzen.*

Fiecare atom de carbon mai posedă un orbital atomic p_z liber, perpendicular pe planul hexagonului format din atomii de carbon. Suprapunerea laterală a acestora, luați doi câte doi, va da naștere unor legături π localizate. Dar, orbitalul $2p_z$ de la un atom de carbon se poate suprapune în mod egal cu orbitalii $2p_z$ ai oricărui atom de carbon vecin. Deci, legătura π este rezultanta suprapunerii mutuale a tuturor orbitalilor $2p_z$ pentru a da naștere unui orbital molecular delocalizat. Acest orbital molecular delocalizat poate fi asociat tuturor nucleelor de carbon din moleula benzenului (Figura III.33).

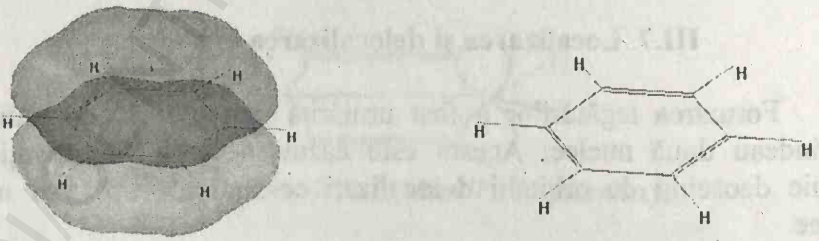


Figura III.33 *Orbitalii π în molecula de benzen: a) delocalizați; b) localizați.*

Norul de sarcină constă, deci, din două regiuni hexagonale, una deasupra și alta sub planul ciclului benzenic. Dacă s-ar limita un orbital π

la doi atomi de carbon vecini se va obține un orbital cu energie mai mare. Dacă se compară energia moleculei cu legături delocalizate (E_1) cu energia moleculei cu legături localizate (E_2) se constată că $E_2 > E_1$. Diferența dintre aceste două energii se numește *energie de delocalizare* și explică stabilitatea chimică a moleculei de benzen.

III. 8 Orbitali neechivalenți

În exemplele anterioare au fost tratate molecule în care atomii polivalenți formează legături cu un număr oarecare de atomi identici. De exemplu, în molecula de CH_4 există patru legături C-H egale, iar unghiurile de legătură sunt identice fiind cele prevăzute de hibridizarea corespunzătoare.

Dacă însă atomii nu sunt identici, unghiurile dintre legături suferă unele modificări valorice. Astfel, în molecula CH_3Cl toate unghiurile sunt egale cu 110°5', în $CHCl_3$ unghiurile Cl-C-Cl au valoarea de 110°4'. Variațiile înregistrate nu sunt mari, dar sunt semnificative și sunt atribuite caracterului p mai pronunțat al orbitalilor hibrizi utilizați în formarea legăturii. Deci, orbitalii hibrizi utilizați în aceste cazuri nu sunt echivalenți în totalitate.

III.9 Legătura $\pi_{p\text{-}d}$. Rezonanța

Alături de legătura simplă σ care leagă doi atomi mai pot lua naștere și legături π care se formează prin suprapunerea unui orbital p al unui atom cu un orbital d al altui atom. Legătura care se formează în acest fel se numește legătură $\pi_{p\text{-}d}$. Pentru a se putea forma o astfel de legătură sunt necesare o serie de condiții:

a) orbitalii care se combină să aibă aceeași simetrie;
b) numărul cuantic magnetic al orbitalului p să fie același cu numărul cuantic magnetic al orbitalului d cu care se combină (L = 0).

Cea de-a doua condiție face ca să nu poată fi utilizați orbitalii d_{xy} și $d_{x2\text{-}y2}$ pentru formarea unor astfel de legături. Deci, legăturile $\pi_{p\text{-}d}$ simple vor fi orientate totdeauna de-a lungul axei Oz.

Din punctul de vedere al mecanicii cuantice funcția de undă pentru molecula de hidrogen este o combinare liniară a două funcții de

undă Ψ_1 şi Ψ_2. În realitate, starea este redată de „hibridul de rezonanţă" al celor două stadii simple.

Acest mod de a pune problema se poate extinde şi la cazuri mai complexe. Dacă Ψ_A, Ψ_B, Ψ_C şi Ψ_D sunt funcţiile de undă ce corespund structurilor posibile A, B, C şi D, atunci funcţia de undă ce descrie corect molecula respectivă va fi:

$$\Psi = a\Psi_A + b\Psi_B + c\Psi_C + d\Psi_D$$

Structurile A, B, C, D se numesc *„forme canonice"*. Formele canonice nu au o existenţă reală şi se consideră doar calcule utilizate în scopul de a se ajunge la structura corectă. Molecula a cărei funcţie de undă se realizează în acest mod se spune că este alcătuită din „forme canonice în rezonanţă".

Selectarea structurilor ipotetice se face ţinând seama de o serie de condiţii:

- structurile componente să aibă energie apropiată;
- să aibă aceeaşi aranjare a nucleelor;
- să aibă acelaşi număr de electroni necuplaţi.

Legăturile duble care se stabilesc între atomii elementelor din perioada a 2-a:

C=C, C=O, C=N, sunt legături $\pi_{(p\text{-}p)}$. Atomii elementelor din perioadele 3, 4 şi 5 formează legături π cu un orbital d al altui element. De exemplu, oxiclorura de fosfor $POCl_3$, se poate reprezenta prin una din structurile redate în figura III.34.

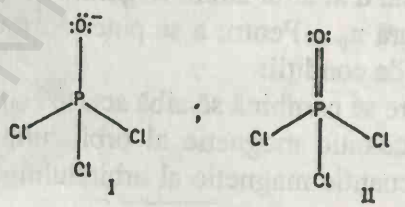


Figura III.34 *Reprezentarea moleculei de $POCl_3$.*

În structura a) atomul de oxigen este legat de atomul de fosfor printr-o legătură coordinativă, iar în structura b) printr-o legătură dublă, care implică un orbital p al atomului de oxigen şi un orbital d al atomului

de fosfor. Orbitalul molecular π care se formează este un orbital de tip $\pi_{(p-d)}$. Legăturile $\pi_{(p-d)}$ sunt importante în elucidarea structurii oxoanionilor de tipul: ClO_4^-, ClO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-},etc.

Pentru anionul SO_4^{2-} se admit următoarele forme canonice:

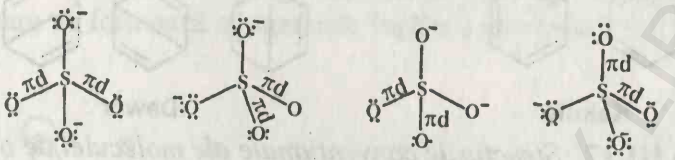


Figura III.35 *Formele canonice ale anionului SO_4^{2-}.*

Elementele din perioada a 4-a formează în starea de oxidare maximă oxoanioni de tipul: SO_3^{2-}, SeO_3^{2-}, ClO_3^-, BrO_3^-...

În aceşti anioni atomul central păstrează o pereche de electroni neparticipanţi, anionul având o structură de piramidă triunghiulară turtită, cu atomul central în vârf (figura III.36)

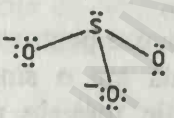


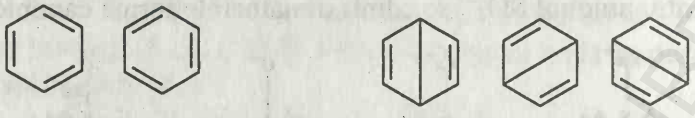
Figura III.36 *Structură canonică a ionului SO_3^{2-}.*

Toate cele trei legături S-O sunt identice şi au lungimea de 1,39 Å. Elementele din perioadele 5 şi 6 au numărul de coordinaţie faţă de oxigen 6, oxoanionii acestor elemente având o structură octaedrică cu cei şase atomi de oxigen în colţurile octaedrului şi atomul central în centrul acestuia. Elementele acestor perioade nu formează legături $\pi_{(p-d)}$ din cauza unor considerente sterice şi din cauza efectului de ecranare manifestat de electronii interiori asupra electronilor din stratul de valenţă.

Teoria rezonanţei a putut explica pentru molecula de benzen o serie de lucruri constatate experimental, şi anume:

- molecula de benzen este foarte stabilă din punct de vedere chimic, deşi formula structurală dată de Kekulé conţine trei legături duble;
- molecula este plană;
- legăturile C-C au lungimi egale;

Structurile convenţionale atribuite de Kekulé şi Dewar moleculei de benzen sunt redate în figura III.37.



Kekule Dewar

Figura III.37 *Structurile convenţionale ale moleculei de benzen.*

Contribuţia formelor Kekulé la structura reală a moleculei de benzen este mai substanţială decât a formelor Dewar, deoarece structurile Dewar corespund unor energii mai mari, legăturile fiind mai lungi şi mai slabe.

Distanţa C-C în benzen este 1,39 Å, distanţa –C-C- în hidrocarburile saturate este de 1,54 Å, iar legătura >C=C< în etenă este de 1,32 Å.

Cele cinci structuri propuse pentru molecula de benzen nu au o existenţă reală. Molecula reală are o singură structură care nu este descrisă direct de nici una din formele redate, ci este un hibrid de rezonanţă care conţine contribuţii ale fiecărei structuri fără ca nici una din acestea să se regăsească în structura reală.

Se admite, deci, că în benzen, pe lângă legăturile σ, C-C şi C-H, mai există şase electroni π care aparţin în egală măsură întregii molecule.

III.10 Legătura tricentrică

Elementele din grupa a III a A au volume atomice mici şi au tendinţa de a forma covalenţe. Pe ultimul strat – stratul de valenţă-au trei electroni şi vor forma compuşi de tipul AX_3. În urma formării acestor compuşi atomul A are numai şase electroni pe ultimul strat. Astfel de molecule se numesc deficitare în electroni şi sunt nestabile.

Borul are pe stratul de valenţă, n = 2, trei electroni şi formează trei orbitali hibrizi sp^2 în compuşii săi. Ar fi de aşteptat ca borul să formeze cu hidrogenul un compus de tipul BH_3, dar acesta ar avea un orbital p neocupat şi ar fi instabil. Este cunoscut faptul că cel mai simplu compus al borului cu hidrogenul este diboranul, B_2H_6. În diboran există o legătură

specială: fiecare atom de B este hibridizat sp^3 şi pune în comun câte un orbital sp^3 cu un orbital s al atomului de H.

Se formează astfel un orbital molecular prin suprapunerea a trei orbitali atomici, orbital ce leagă trei atomi prin doi electroni. Această legătură care se formează se numeşte legătură tricentrică sau legătură tip „banană".

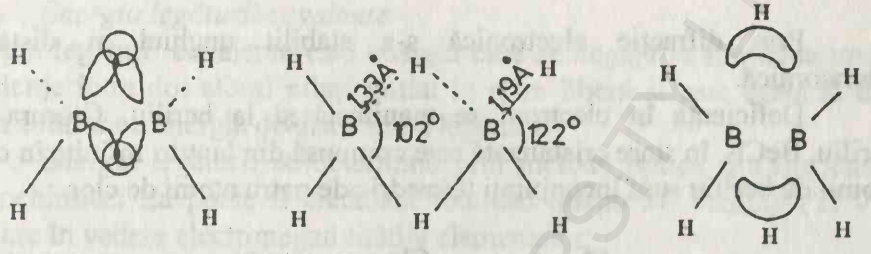


Figura III.39 *Formarea legăturii tricentrice în diboran.*

S-au realizat experienţe cu diboranul şi s-a constatat că cei şase atomi de hidrogen nu sunt echivalenţi, lucru evidenţiat prin studii RMN.

$$B_2H_6 + 4ICH_3 = B_2H_2(CH_3)_4 + 4HI$$

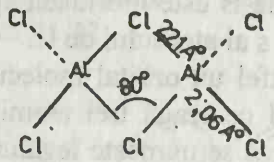
Pentru a substitui toţi atomii de hidrogen trebuie să se schimbe condiţiile de reacţie.

$$B_2H_6 + 6ICH_3 = 2B(CH_3)_6 + 6HI$$

În acest caz are loc o desfacere a legăturilor formându-se BH_3 ca intermediar.

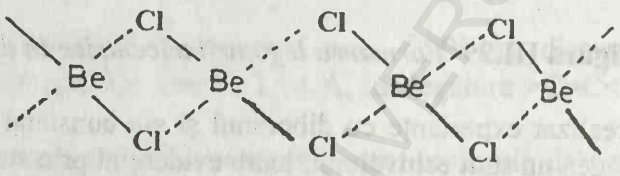
La aluminiu, volumul atomic mare nu permite formarea unei duble legături ca la bor. Moleculele halogenurilor de aluminiu au structuri asemănătoare cu a diboranului.

Moleculele Al_2Cl_6 se formează din două molecule de $AlCl_3$ care se unesc prin două legături de trei centre. Fiecare atom de aluminiu este legat tetraedric de patru atomi de clor.



Prin difracţie electronică s-a stabilit unghiul şi distanţa interatomică.

Deficienţa în electroni se manifestă şi la beriliu. Clorura de beriliu, $BeCl_2$, în stare cristalizată este compusă din lanţuri infinite în care atomii de beriliu sunt înconjuraţi tetraedric de patru atomi de clor.



Legătura tricentrică este mai avantajoasă din punct de vedere energetic decât formarea unei legături covalente bicentrice. Energia de legătură este cu 14 kcal mai mică decât energia legăturii simple B-H.

În concluzie, principalele caracteristici ale legăturii covalente sunt: multiplicitatea, polaritatea, unghiul de valenţă (unghiul format cu o altă covalenţă), lungimea şi energia ei.

Distanţa internucleară sau lungimea legăturii covalente.

Lungimea covalenţei se măsoară prin distanţa de echilibru între cele două nuclee care se unesc. Ea se determină de obicei din spectrele moleculare sau din difracţia razelor X.

Tabelul III. 7 Lungimea unor covalenţe simple şi multiple, m.10^{-10}.

C-C 1,54	C-N 1,47	N-N 1,47	C-O 1,43	N-O 1,36
C=C 1,42	C=N 1,22	N=N 1,25	C=O 1,23	N=O 1,22
C≡C 1,21	C≡N 1,15	N≡N 1,09	C≡O 1,13	N≡O 1,06

Pe baza determinărilor experimentale s-a stabilit că lungimea unei covalențe este influențată în mică măsură de prezența altor legături din moleculă. Din tabelul III.7 se observă că lungimea covalenței scade cu creșterea multiplicității legăturii.

Energia legăturii covalente

Energia legăturii covalente este energia care se degajă la formarea unei covalențe între doi atomi aflați inițial în stare liberă și este egală și de semn contrar cu energia de disociere a legăturii.

Energia legăturii se determină prin metode optice sau din date termochimice. Ea poate fi calculată folosind relația lui Pauling (TLV) care are în vedere electronegativitățile elementelor.

Pentru o legătură heteronucleară simplă între două elemente cu electronegativități diferite, energia legăturii rezultă din:

$$E_{A-B} = (E_{A-A} + E_{B-B})/2 + 100(\chi_A - \chi_B)^2 - 6{,}5(\chi_A - \chi_B)^4$$

unde E_{A-A} și E_{B-B} sunt energiile legăturilor homonucleare, iar χ_A și χ_B sunt coeficienții de electronegativitate ai elementelor.

Dacă diferența dintre electronegativități este neglijabilă, iar legăturile din moleculă nu se influențează reciproc, se poate admite principiul activității energiilor de legătură, conform căruia suma energiilor tuturor legăturilor din moleculă este egală cu energia de formare a moleculei respective din atomi liberi:

$$E_{AB_n} = nE_{A-B}$$

Energiile de legătură stau la baza unor calcule termochimice și termodinamice.

BCU IAȘI/CENTRU VECHI/LIBRARY

IV. INTERACȚIUNI INTERMOLECULARE

În afară de legăturile chimice propriu-zise care se stabilesc între atomii unei molecule sau între particulele care alcătuiesc cristalele ionice sau rețelele metalice există anumite interacțiuni între molecule. Aceste interacțiuni care se manifestă între molecule sunt mult mai slabe decât legăturile chimice și se numesc *interacțiuni intermoleculare*. Natura acestor interacțiuni este diferită, ele putându-se clasifica, după mai multe criterii, astfel:

a) *După natura forțelor de interacțiune* – ele pot fi de natură electrostatică, forțe de natură magnetică și forțe de natură gravitațională. În condiții obișnuite, interacțiunile de natură magnetică și gravitațională sunt foarte slabe și pot fi neglijate.

b) *După distanța la care acționează* aceste interacțiuni pot fi: interacțiuni care se manifestă la distanțe mici și interacțiuni care se manifestă la distanțe mari. Interacțiunile la distanțe mici sunt considerate ca legături chimice obișnuite și au loc între atomii unei molecule. Interacțiunile la distanțe mari pot fi clasificate, la rândul lor, în interacțiuni electrostatice sau de tip dipol-dipol, interacțiuni inductive sau de polarizare și interacțiuni de dispersie. Aceste trei tipuri de interacțiuni pot fi considerate ca interacțiuni nespecifice, numite tip Van der Waals, spre deosebire de interacțiunile specifice care se pot realiza prin legături de hidrogen, formarea de complecși pe bază de dipoli sau multipoli moleculari și prin formare de complecși cu transfer de sarcină.

IV.1 Interacțiuni prin forțe Van der Waals

În vederea explicării abaterilor gazelor reale de la legile gazelor ideale, Van der Waals a admis existența interacțiunilor moleculare. Existența acestor interacțiuni a fost dovedită și de faptul că gazele rare, monoatomice (He, Ar, etc) sau cele cu molecule nepolare (H_2, O_2, N_2, ...) se lichefiază și se solidifică la temperaturi suficient de scăzute. Forțele de interacțiune Van der Waals se manifestă între orice fel de particule și nu prezintă fenomenul de saturație. Energia interacțiunilor Van der Waals este mică, fiind de ordinul unităților de kJ/mol.

IV.1.1 Interacţiuni electrostatice, dipol-dipol

Aceste interacţiuni se manifestă între molecule care au un moment de dipol permanent, $\vec{\mu}$, a cărui valoare se exprimă prin relaţia:

$$\vec{\mu} = q.\vec{r} \qquad \text{(IV.1)}$$

unde q reprezintă sarcina electrică a unuia din „poli", iar $\vec{r}$ este distanţa dintre „poli", adică dintre centrul sarcinilor pozitive şi cel al sarcinilor negative.

Când interacţionează două molecule care posedă momentele de dipol $\vec{\mu}_1$ şi $\vec{\mu}_2$, orientarea relativă a acestor momente este favorizată când ele sunt într-o anumită poziţie. Între molecule apare o forţă de atracţie care determină o anumită energie de interacţiune, numită energie Keesom:

$$E_{or} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2}{r^3} \qquad \text{(IV.2)}$$

unde r este distanţa dintre centrele celor două molecule polare.

IV.1.2 Interacţiuni prin efecte inductive

Atunci când o moleculă care are un moment de dipol permanent interacţionează cu o altă moleculă, în cea de a doua moleculă se creează un moment de dipol indus, ea se polarizează. Dacă ambele molecule au moment de dipol permanent se creează o polarizare reciprocă. Între dipolul indus şi dipolul permanent inductor se stabileşte o forţă de interacţiune atractivă care dă naştere unei energii E_{ind}, negative, cu expresia:

$$E_{ind} = -\frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \cdot \frac{2 \cdot \alpha \cdot \mu^2}{r^6} \qquad \text{(IV.3)}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Expresia pentru energia indusă a fost dedusă de P. Debye pentru atracția dintre un dipol permanent, $\vec{\mu}$, și momentul indus de acest dipol în molecula cu care interacționează și care are polarizabilitatea α. Forțele van der Waals de inducție sunt independente de temperatură.

IV.1.3 Interacțiuni prin forțe de dispersie

Atomii gazelor rare nu posedă moment de dipol și nici moment de cuadrupol, dar totuși se pot condensa formând fază lichidă, care nu poate fi explicată fără existența unor forțe de atracție între aceşti atomi. Conform teoriei lui F. London, între particule, molecule sau atomi iau naştere forțe de atracție care sunt de dispersie. Aceste forțe de dispersie apar datorită deformărilor momentane ale învelişurilor electronice în raport cu nucleele respective. Apar astfel momente de dipol nestaționare sau instantanee. Aceste momente de dipol induc în particulele vecine alți dipoli instantanei și apar forțe de atracție de tip dipol-dipol. Interacțiunea de acest tip este caracterizată de o energie atractivă care are expresia:

$$E_{disp.} = -\frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \cdot \frac{3h\nu_0\alpha^2}{4r^6} \qquad \text{(IV.4)}$$

unde ν_0 este frecvența de vibrație a învelişului electronic, caracteristică fiecărei molecule.

Forțele de dispersie se numesc și forțe London și sunt responsabile de coeziunea moleculelor care nu au momente de dipol permanente.

În tabelul IV.1 sunt redate contribuțiile celor trei tipuri de interacțiuni Van der Waals la energia totală de interacțiune.

Tabelul IV.1 Contribuţiile interacţiunilor Van der Waals la energia totală

Substanţa	Contribuţia diferitelor tipuri de interacţiuni		
	Forţe de orientare, %	Forţe de inducţie, %	Forţe de dispersie, %
NH_3	44,6	5,4	50
H_2O	76,9	4,1	19
HCl	14,4	4,2	81,4
CO_2	0	0	100

IV.1.4 Forţele repulsive

Forţele de atracţie Van der Waals tind să apropie moleculele. Dar, odată cu apropierea moleculelor, intervin şi repulsii între învelişurile de electroni ale moleculelor, repulsii care generează forţe Van der Waals repulsive ce echilibrează forţele de atracţie.

La distanţe mari forţele repulsive dispar complet, în timp ce la distanţe mici ele devin predominante, variind invers proporţional cu r^n. Ţinând seama şi de forţele repulsive expresia generală a energiei Van der Waals devine:

$$E_{tot.} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \qquad \text{(IV.5)}$$

în care A şi B sunt constantele independente de distanţa dintre molecule. Constanta B depinde de natura substanţei şi are o valoare mai mică decât A.

Experimental, s-a dovedit că în numeroase cazuri distanţa de echilibru între forţele de atracţie şi cele de respingere este de ordinul a 3-4 Å. Dimensiunile razelor variază în ordinea:

$$r_{cation} < r_{atom} < r_{cov} < r_{anion} < r_{V\ der\ Waals}$$

IV.1.5 Raza Van der Waals

Raza Van der Waals reprezintă jumătate din distanța intermoleculară din rețeaua cristalină moleculară.

În tabelul IV.2 sunt reprezentate razele Van der Waals pentru o serie de atomi în comparație cu razele covalente respective:

Tabelul IV.2 Razele Van der Waals pentru o serie de atomi.

Element	Raza covalentă, (nm)	Raza Van der Waals, (nm)
N	0,07	0,15
P	0,11	0,19
As	0,12	0,20
O	0,065	0,14
S	0,177	0,185
Se	0,19	0,20
F	0,13	0,13
Cl	0,18	0,18
Br	0,19	0,19
I	0,21	0,21

Forțele Van der Waals imprimă substanțelor moleculare proprietăți caracteristice, datorită naturii şi tăriei lor. Aceste interacțiuni pot explica condensarea substanțelor, fenomenele de adsorbție, prezentând importanță pentru înțelegerea fenomenelor de cataliză eterogenă.

Combinațiile de incluziune cum sunt clatrații sau aducții constituie o grupă importantă de edificii cristaline în care atomii sau moleculele străine sunt incluse în rețeaua moleculară a unei substanțe gazdă şi menținute prin forțe Van der Waals.

Caracteristicile forțelor Van der Waals

1) Aceste forțe se manifestă între atomi sau molecule neutre, care posedă sau nu un moment de dipol permanent.

2) Forţele Van der Waals sunt de natură electrostatică, stabilindu-se între dipolii permanenţi sau induşi ai moleculelor polare, nepolare precum şi între atomii gazelor rare.

3) Forţele van der Waals nu sunt orientate în spaţiu şi nu prezintă fenomenul de saturaţie.

4) Energia de interacţiune a acestor forţe este mică (0,02-2 kcal/mol), mult mai mică decât în cazul legăturilor chimice obişnuite.

5) Forţele Van der Waals se rup uşor.

6) Aceste forţe acţionează pe distanţe foarte mici, scăzând foarte repede cu distanţa.

IV.2 Legătura de hidrogen

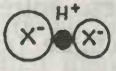
Între moleculele substanţelor chimice se pot manifesta şi interacţiuni specifice, legături dirijate, saturate, care generează asociaţii moleculare.

O serie de substanţe pure, în special în stare lichidă, prezintă „anomalii" în ceea ce priveşte proprietăţile lor fizice, anomalii ce nu pot fi explicate pe baza formulelor chimice simple.

Astfel de anomalii se întâlnesc la H_2O, HF, NH_3, R-OH etc. şi constau în temperaturi de topire şi de fierbere anormal de ridicate, valori foarte mari ale constantelor dielectrice etc.

Anomaliile pot fi explicate numai dacă se admite faptul că aceste substanţe sunt asociate între ele prin intermediul *legăturilor de hidrogen.* Mai exact aceste legături sunt denumite punţi de hidrogen.

Având în vedere că volumul protonului este foarte mic, el poate „atinge" doi anioni realizând o punte de hidrogen.



Pentru a se forma legătura de hidrogen sunt necesare anumite condiţii:

1) Această legătură trebuie să pornească de la un atom electronegativ care asigură caracterul parţial ionic al acesteia, lăsând

parţial disponibil orbitalul 1s al atomului de hidrogen, care se suprapune parţial cu dubletul electronic neparticipant al atomului electronegativ.

2) Cei trei atomi X-H...Y care formează puntea de hidrogen trebuie să fie plasaţi pe aceeaşi direcţie pentru ca atracţia dintre sarcinile lor electrice să fie maximă.

S-a constatat că toate moleculele care se pot asocia prin punţi de hidrogen conţin în structura lor hidrogen legat covalent de unul dintre elementele cu electronegativitatea cea mai mare: F < O < N < Cl.

Când atomul de hidrogen este legat covalent de un element puternic electronegativ, norul electronic este atras spre acesta, legătura X-H căpătând un anumit grad de ionicitate.

Legături de hidrogen pot forma numai cei mai electronegativi atomi: F, O, N, Cl. Formula generală a unei „punţi" de hidrogen între doi atomi electronegativi, X şi Y este:

$$[X^{\delta-}\text{-}H^{\delta+}\ldots.Y^{\delta-}]$$

Legătura de hidrogen este de obicei liniară, dar când structura moleculei nu permite acest lucru (legătura de hidrogen intramoleculară) ea poate adopta şi o formă unghiulară:

liniară unghiulară

Structural pot exista două tipuri de legături de hidrogen: legături intramoleculare (care se stabilesc între atomii aceleiaşi molecule) şi legături de hidrogen intermoleculare (care se stabilesc între atomi ce aparţin la molecule diferite).

Legăturile de hidrogen intramoleculare se realizează între două părţi ale aceleiaşi molecule, dacă condiţiile geometrice o permit. Procesul se mai numeşte şi chelatizare.

Legătura de hidrogen intramoleculară influenţează puternic proprietăţile substanţelor, în special cele fizice (temperaturile de fierbere, solubilitatea etc.).

Şi formarea legăturilor de hidrogen intermoleculare influenţează într-o mare măsură proprietăţile substanţelor.

Prin legături de hidrogen intermoleculare sunt explicate asociaţiile moleculare care apar în: H_2O, HF, ROH, R-COOH etc.(fig. IV.1).

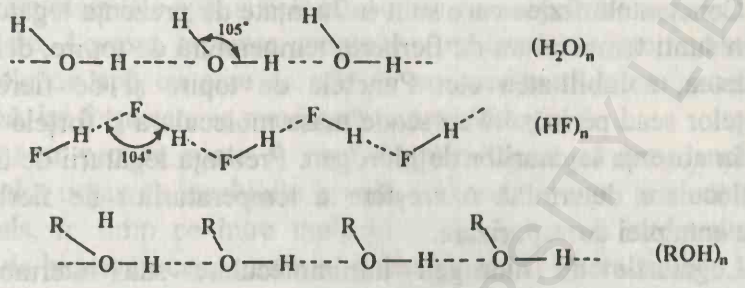


Figura IV.1 *Asociaţii intermoleculare prin legături de hidrogen.*

Cele mai bune exemple de legături de hidrogen intermoleculare sunt cele întâlnite în asociaţiile moleculare ale apei în stare lichidă sau gheaţă $(H_2O)_n$ şi ale HF.

Legăturile de hidrogen au un rol deosebit în formarea reţelei cristaline stratificate.

Legătura de hidrogen a fost evidenţiată prin spectrele Raman, RMN, difracţia de neutroni, razele X şi spectrele în infraroşu.

Legăturile de hidrogen se clasifică în mai multe moduri după tăria lor: legături de hidrogen tari, sau legături de protoni, şi legături de hidrogen slabe sau punţi de hidrogen. În cazul legăturilor de hidrogen tari, protonul legat tricentric se află la aceeaşi distanţă faţă de atomii pe care-i uneşte, distanţa fiind mai mică de 0,25 nm. Energia unei astfel de legături este de 40-80 kJ/mol.

Legăturile de hidrogen slabe au protonul asimetric faţă de atomii pe care-i uneşte, distanţa fiind mai mare de 0,25 nm. Energia acestei legături este cuprinsă între 17-30 kJ/mol.

Legăturile de hidrogen se mai pot clasifica în: scurte şi lungi, în funcţie de distanţa lor. În cazul legăturilor de hidrogen scurte distanţa dintre atomii care interacţionează cu atomul de hidrogen este de 2,3-2,5 Å, în timp ce la legăturile lungi această distanţă depăşeşte 3 Å.

Legăturile de hidrogen care se formează între cele două sau mai multe molecule se numesc intermoleculare, iar cele care se formează între atomi din aceeaşi moleculă sunt legături de hidrogen intramoleculare.

Formarea legăturilor de hidrogen are o influenţă deosebită asupra unor constante fizice ale compuşilor respectivi.

Constantele fizice care sunt influenţate de prezenţa legăturilor de hidrogen sunt: temperatura de fierbere, temperatura de topire, densitatea, vâscozitatea, solubilitatea etc. Punctele de topire şi de fierbere ale substanţelor scad pe măsură ce scade masa moleculară şi forţele Van der Waals, în absenţa legăturilor de hidrogen. Prezenţa legăturii de hidrogen intermoleculare determină o creştere a temperaturilor de fierbere, de topire, a entalpiei de vaporizare.

Legăturile de hidrogen intramoleculare sau intermoleculare provoacă o creştere a densităţii compuşilor respectivi. De exemplu, la o temperatură de 20 °C, densitatea n-butanolului asociat prin legături de hidrogen este 0,9098 g/cm^3, iar a izomerului neasociat – oxid de etilenă- este de 0,714 g/cm^3.

Formarea legăturilor de hidrogen intermoleculare are ca efect şi creşerea vâscozităţii. De exemplu, la 0 °C vâscozitatea butanolului este 5,186 CP, iar a iozomerului – oxid de etilenă - care nu este asociat prin legături de hidrogen, este 0,2842 CP.

Vâscozitatea este mai mică în cazul formării legăturilor de hidrogen intramoleculare decât în cazul formării legăturilor de hidrogen intermoleculare.

Caracteristicile legăturii de hidrogen

1) Legătura de hidrogen este rezultatul unei interacţiuni care apare între molecule puternic polarizate care conţin în structura lor atom de hidrogen legat de un element puternic electronegativ.

2) Energia de legătură este mică, fiind cuprinsă între 2-8 kcal/mol.

3) Legătura de hidrogen se întâlneşte în combinaţiile hidrogenului cu elementele puternic electronegative: F, O, N, Cl.

4) Combinaţiile chimice ale căror molecule se asociază prin legături de hidrogen cristalizează în reţele cu legături de hidrogen.

5) Proprietăţile fizice ale substanţelor în care apare legătura de hidrogen sunt puternic influenţate de prezenţa acestei legături.

IV.3 Interacţiuni hidrofobe

O serie de substanţe organice când se află în contact cu apa au tendinţa de a se separa de aceasta şi de a forma un strat independent, ca şi cum între moleculele apei şi cele ale substanţei respective ar exista o forţă de repulsie. Această separare spontană a moleculelor unei substanţe de moleculele de apă cu care se află în contact se numeşte *interacţiune hidrofobă*, iar forţa care se manifestă – *forţă hidrofobă.*

Acest proces poate fi explicat prin faptul că între moleculele substanţelor organice insolubile în apă se exercită numai forţe de tip Van der Waals, în timp ce între moleculele de apă apar interacţiuni prin legături de hidrogen care sunt mai puternice decât interacţiunile Van der Waals.

Interacţiunile hidrofobe se exercită şi în cazul unor molecule mari care sunt formate dintr-o parte solubilă în apă (hidrofilă) şi o parte insolubilă în apă (hidrofobă).

Moleculele de apă din vecinătatea părţii hidrofobe au un grad de ordonare superior celorlalte molecule. Asocierea prin interacţiuni hidrofobe conduce la o micşorare a gradului de ordonare a moleculelor de apă.

Interacţiunile prin forţe hidrofobe sunt singurele interacţiuni intermoleculare care au ca rezultat o organizare superioară bazată pe efectul de repulsie al apei şi nu pe o atracţie propriu-zisă între molecule.

Aceste interacţiuni conduc la formarea filmelor de molecule de detergent sau săpun la suprafaţa de separare dintre apă şi un mediu hidrofob.

Moleculele mari, care prezintă grupări polare sau ionice şi au o catenă hidrocarbonată mare, în apă formează micele. Catenele hidrofobe ale acestor molecule se asociază în aşa fel încât suprafaţa de contact dintre ele şi apă să fie minimă.

Grupările polare sau ionice din aceste molecule vor avea tendinţa opusă, de a menţine contactul direct cu apa, şi rămân la suprafaţa micelei. Schema unei astfel de micele este prezentată în figura IV.2.

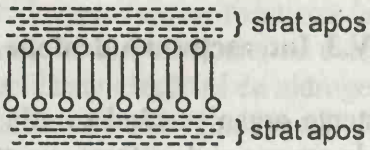


Figura IV.2 *Schema unei micele de săpun. Prin cercuri s-a reprezentat gruparea hidrofilă, iar prin linie dreaptă catena hidrofobă a moleculei de săpun.*

Formarea micelelor este condiționată de o anumită valoare minimă a concentrației de săpun în soluția apoasă. Când însă concentrația săpunului depășește o anumită valoare limită, anionii se asociază în micele, soluția devenind o soluție coloidă.

Interacțiunile hidrofobe prezintă o importanță deosebită în lumea vie, în organizarea structurală a macromoleculelor de proteine și a altor substanțe cu importanță biologică.

IV.4 Interacțiuni biomoleculare

Interacțiunile biomoleculare au un rol important în cazul proceselor chimice care se desfășoară la nivelul biologic de organizare a materiei vii, la nivelul biomoleculelor și celulelor biologice.

Conformațiile spațiale pe care le pot adopta acestea sunt determinate de forțele de interacțiune intra- și intermoleculare care se pot exercita atât în cadrul moleculelor respective, cât și între aceste molecule și mediul în care se află ele.

Pentru a evidenția rolul pe care îl au aceste interacțiuni la nivel biologic trebuie avută în vedere structura membranelor celulare și structura proteinelor.

Membranele celulare sunt alcătuite din două straturi lipidice, părțile hidrofobe ale acizilor grași fiind orientate spre interior, iar capetele polare ale moleculelor de lipide sunt orientate spre exterior unde interacționează prin legături de hidrogen și forțe Van der Waals cu un strat monomolecular de proteine.

Transportul substanţelor prin membranele celulare este explicat prin posibilitatea apariţiei unor „pori" în membrană, ca urmare a unor tranziţii conformaţionale. Aceste tranziţii sunt posibile datorită modificării forţelor de interacţiune intermoleculară, scindarea unor legături şi formarea altora.

Modelul structural al unei membrane celulare explică interacţiunea ei cu mediul extracelular, transportul substanţei prin aceste membrane, acţiunea medicamentelor şi a tuturor substanţelor cu activitate biologică.

Componentele de bază ale proteinelor sunt aminoacizii, care, în funcţie de tipul şi numărul lor, precum şi de succesiunea în care aceştia se leagă în lanţul polipeptidic, formează structura primară a unei proteine. Această structură este determinată de legături chimice normale între atomii componenţi.

Structura secundară este determinată de aranjarea în spaţiu a catenei polipeptidice şi de legăturile care se pot stabili între diferite porţiuni ale acesteia sau între catene diferite.

Un rol important în acest sens îl joacă legăturile de hidrogen intra- şi intermoleculare care se pot realiza între atomii de hidrogen legaţi de azot şi atomii de oxigen din grupările >C=O.

Cea mai stabilă structură a unei macromolecule proteice este aceea de „elice α", stabilitate care este determinată de posibilitatea formării unui număr maxim de legături de hidrogen intramoleculare.

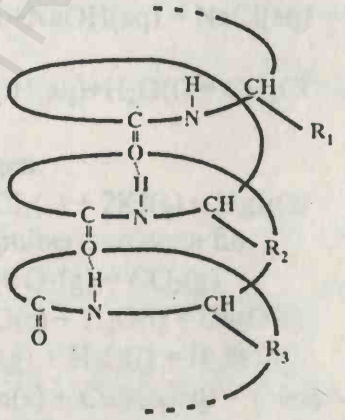


Figura IV. 3 *Reprezentarea structurii de „elice α"*

BCU IAŞI CENTRAL

Catenele hidrocarbonate ale aminoacizilor sunt orientate spre exteriorul elicei şi interacţionează între ele sau cu mediul în care se află prin forţe hidrofobe sau prin legături Van der Waals.

Structura terţiară a proteinelor este determinată de legăturile slabe Van der Waals sau hidrofobe care se stabilesc între catenele hidrocarbonate ale aminoacizilor constituenţi.

Proteinele posedă şi o structură cuaternară care este formată din legăturile de hidrogen, legături electrostatice sau forţe Van der Waals care se stabilesc între subunităţile polipeptidice.

Forţele intermoleculare care apar la formarea structurilor terţiare şi cuaternare sunt îndeosebi forţe hidrofobe şi electrostatice. Forma pe care o adoptă lanţul polipeptidic al unei proteine este o rezultantă a tuturor forţelor atractive şi repulsive care se manifestă în acea proteină.

Cea mai favorizată conformaţie din punct de vedere energetic este aceea în care se pot forma atât intramolecular, cât şi intermolecular un număr maxim de legături de hidrogen, hidrofobe şi electrostatice.

Natura forţelor care determină formarea structurilor terţiare şi cuaternare prezintă o importanţă deosebită, deoarece aceste forţe explică structura membranelor celulare, a ribozomilor, cromozomilor etc.

BCU IASI CENTRAL LIBRARY

V. REACȚII CHIMICE

V.1 Generalități

Procesele prin care are loc transformarea substanțelor chimice inițiale în alte substanțe chimice, diferite de cele inițiale, se numesc *reacții chimice.* Substanțele care participă la reacție se numesc *reactanți*, iar cele care rezultă în urma reacției se numesc *produși de reacție.*

Clasificarea generală a reacțiilor chimice se face pe baza a două criterii: criteriul fizic și criteriul chimic.

a) Clasificarea reacțiilor chimice după numărul fazelor.

În funcție de acest criteriu reacțiile chimice se clasifică în:

- reacții chimice în sisteme omogene (o singură fază);
- reacții chimice în sisteme eterogene (două sau mai multe faze).

Reacțiile care se desfășoară în sisteme omogene pot fi la rândul lor în fază gazoasă sau lichidă (în soluție), iar cele în sisteme eterogene pot avea loc la interfața solid-solid, solid-gaz, solid-lichid, lichid-gaz, lichid-lichid, după cum urmează:

- reacții în sisteme omogene:
  - gazos: $SO_2\ (g) + 1/2\ O_2(g) = SO_3)g)$
  - soluție: $HCl(aq) + NaOH(aq) = NaCl(aq) + H_2O(l)$

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) = CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

- reacții în sistem eterogen:
  - solid-solid: $HgCl_2(s) + 2KI(s) = HgI_2(s) + 2KCl(s)$

când componenții sunt pulberi mojarate fin.

- solid-gaz: $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$
- solid-lichid: $CaO(s) + H_2O(l) = Ca(OH)_2$
- gaz-lichid: $SO_3(g) + H_2O(l) = H_2SO_4(l)$
- solid-soluție: $Zn(s) + CuSO_4(aq) = Cu(s) + ZnSO_4(aq)$

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

b) Clasificarea reacţiilor chimice după efectul termic

-reacţii chimice exoterme, în urma cărora se degajă energie (căldură), ($\Delta H_r^0 < 0$)

$C + O_2 = CO_2$

$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2$

- reacţii chimice endoterme care au loc cu consum de energie, ($\Delta H_r^0 > 0$)

$CaCO_3 = CaO + CO_2$

$2HgO(s) = 2Hg(l) + O_2(g)$

c) Clasificarea reacţiilor chimice după viteza de reacţie (criteriul cinetic)

- reacţii chimice lente ireversibile:

$$2H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2H_2O + O_2$$

- reacţii chimice reversibile lente

$$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

- reacţii chimice rapide

$$(Ag^+ + NO_3^-) + (Na^+ + Cl^-) = AgCl\downarrow + (Na^+ + NO_3^-)$$

- reacţii chimice explozive

$H_2 + F_2 = 2HF$

d) *Clasificarea reacţiilor chimice după molecularitate*

Reacţiile elementare care constau într-un singur act chimic la nivel molecular pot fi:

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- reacţii chimice monomoleculare:

$FeS_2 \rightarrow FeS + S$

$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

- reacţii chimice dimoleculare

$NH_3 + HCl = NH_4Cl$
$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$

- reacţii chimice trimoleculare

$2NO(g) + O_2(g) = 2NO_2(g)$

În multe cazuri ordinul de reacţie coincide cu molecularitatea.

e) Clasificarea reacţiilor catalitice

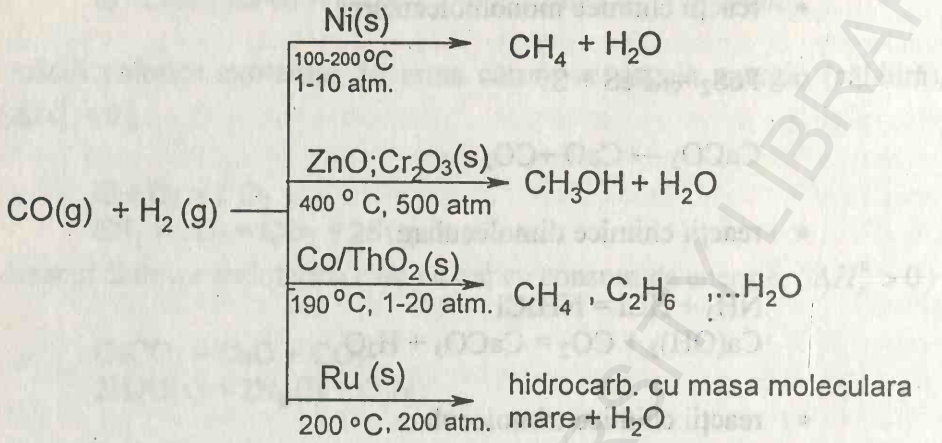
Prezenţa sau absenţa unui catalizator în sistemul reactant conduce la clasificarea în reacţii catalitice sau necatalitice. La rândul lor reacţiile catalitice se împart în: a) catalize omogene; b) catalize eterogene; c) catalize enzimatice.

Reacţiile catalitice care se desfăşoară în sisteme omogene conţin catalizatorul în aceeaşi fază cu reactanţii. De exemplu, anionul iodură catalizează reacţia de descompunere a apei oxigenate în soluţie apoasă:

$$2H_2O_2(aq) = 2H_2O(l) + O_2(g)$$

Reacţiile de cataliză eterogenă au mecanisme diferite de la caz la caz. În acest caz de cataliză, catalizatorul se află în altă fază decât reactanţii şi produşii de reacţie, reacţia având loc la interfaţa dintre cele două medii. Cataliza în sistemele solid-gaz sau solid-soluţie prezintă o importanţă deosebită. Astfel, reacţia dintre CO şi H_2 poate fi catalizată de diverse metale sau oxizi metalici conducând la produşi diferiţi, în funcţie de condiţiile de presiune şi temperatură:

BCU CLUJ-NAPOCA UNIVERSITY LIBRARY



O clasificare utilizată mai frecvent în chimia anorganică este aceea după modul de transformare a reactanţilor în: reacţii de combinare, reacţii de descompunere, reacţii de deplasare şi reacţii de dublu schimb. Fiecare dintre acestea pot fi cu sau fără schimbarea stării de oxidare.

a) reacţii de combinare

- fără schimbarea stării de oxidare:

$$SO_3(g) + H_2O(l) = H_2SO_4(l)$$

- cu schimbarea stării de oxidare:

$$2Ca(s) + O_2(g) \xrightarrow{t^\circ} 2CaO(s)$$

b) reacţii de descompunere

- fără schimbarea stării de oxidare:

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{t^\circ} CaO(s) + CO_2(g)$$

- cu schimbarea stării de oxidare:

$$KClO_3(s) = KCl(s) + 3/2\ O_2(g)$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

c) reacţii de deplasare

- fără schimbarea stării de oxidare:

$$[HgCl_4]^{2-}(aq) + 4CN^-(aq) = [Hg(CN)_4]^{2-}(aq) + 4\ Cl^-$$

- cu schimbarea stării de oxidare:

$$Zn(s) + CuSO_4(aq) = Cu(s) + ZnSO_4(aq)$$

d) reacţii de dublu schimb

- fără schimbarea stării de oxidare:

$$AgNO_3(aq) + NaCl\ (aq) = AgCl(s) + NaNO_3(aq)$$

- cu schimbarea stării de oxidare:

$$[Fe(CN)_6]^{4-}(aq) + [Fe(CN)_6]^{3-}(aq) = [Fe(CN)_6]^{3-}(aq) + [Fe(CN)_6]^{4-}(aq)$$

Reacţiile de dublu schimb nu sunt însoţite, în general, de modificarea stărilor de oxidare, ele fiind reacţii ale unor ioni în soluţie care conduc la formarea de compuşi greu solubili, puţin disociaţi, gazoşi sau la formarea moleculelor de apă.

V. 2 Reacţii acido-bazice

Datorită implicaţiilor acizilor şi bazelor în viaţa de pe pământ, proprietăţile acestor substanţe au fost studiate începând cu foarte mult timp în urmă. Astfel, termenii: acid şi bază sunt cunoscuţi de sute de ani. Acid provine de la cuvântul latin *acidus* care înseamnă *acru* şi care probabil s-a aplicat iniţial oţetului, urmând a fi extins şi altor substanţe cu gust acru. Denumirea de alcalii atribuită bazelor derivă de la un cuvânt arab folosit pentru cenuşa obţinută din arderea unor plante. Deoarece

potasa sau carbonatul de potasiu este produsul primar al acestui proces, iar soluţiile apoase ale potasei sunt alunecoase la pipăit şi amare la gust, termenul *alcalin* s-a aplicat ulterior tuturor substanţelor care au aceste proprietăţi.

Prima clasificare a unor compuşi chimici în acizi şi baze aparţine lui Arrhenius, completată apoi de lucrările lui Ostwald. Conform teoriei Arrhenius – Ostwald acidul este specia capabilă să ionizeze în protoni H^+, iar baza este specia care pune în libertate ioni HO^-, în soluţie apoasă.

Brönsted, în 1923, şi independent de acesta Lowry au propus o definiţie pentru acizi şi baze care este acceptată şi astăzi.

Conform teoriei lui Brönsted un acid este o specie chimică capabilă să cedeze protoni, iar o bază este specia chimică care acceptă protoni. Acizii conţin în molecula lor unul sau mai mulţi atomi de hidrogen care pot fi cedaţi sub formă de protoni, iar bazele conţin atomi care au unul sau mai multe dublete neparticipante care pot accepta protonul prin intermediul unei legături covalent coordinative.

Reacţiile acid-bază sunt reacţii care au loc cu transfer de protoni. În reacţiile cu transfer de protoni există totdeauna un cuplu format dintr-un acid şi baza sa conjugată, sau dintr-o bază cu un acid conjugat. Acizii pot fi molecule neutre, cationi sau anioni, iar bazele pot fi molecule neutre sau anioni. Când un acid Brönsted cedează un proton se transformă în baza lui conjugată şi când o bază Brönsted acceptă un proton se transformă în acidul conjugat (tabelul V.1).

Tabelul V.1 Exemple de acizi şi baze conjugate, baze şi acizi conjugaţi.

Acid	Baza conjugată	Bază	Acid conjugat
HCl	Cl^-	H_2O	H_3O^+
H_2SO_4	HSO_4^-	HO^-	H_2O
HNO_3	NO_3^-	NH_3	NH_4^+
HSO_4^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	H_2CO_3
NH_4^+	NH_3	CN^-	HCN

Substanţele care se comportă ca acizi în reacţie cu bazele şi ca baze în reacţie cu acizii au caracter amfiprotic. În funcţie de numărul de protoni pe care îi cedează acizii pot fi: monoprotici, diprotici, triprotici....

Reacţiile care au loc cu transfer de protoni

$$AH + B = A^- + BH^+$$

sunt reacţii între două perechi acid-bază conjugate şi pot avea loc în sisteme omogene şi în sisteme eterogene.

Caracterul amfiprotic al apei conduce la reacţia de autoprotoliză:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO^-$$

acid bază

$$K = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{[H_2O]^2} \qquad (V.1)$$

Concentraţia apei este practic constantă şi constanta termodinamică devine:

$$K_w = [H_3O^+][HO^-] = \text{constant}$$

Constanta K_w se numeşte produsul ionic al apei sau constanta de autoprotoliză. În apa pură concentraţia ionilor de hidroniu este egală cu concentraţia ionilor de hidroxid şi are valoarea de 10^{-7} mol/l. În acest caz soluţia este neutră.

În cazul în care concentraţia ionilor de hidroniu este mai mare decât concentraţia ionilor de hidroxid, soluţia are caracter acid, şi invers când concentraţia ionilor de hidroniu este mai mică decât concentraţia ionilor de hidroxid, soluţia are caracter bazic.

Sörensen a introdus noţiunea de pH, care reprezintă logaritmul cu semn schimbat al concentraţiei ionilor de hidroniu.

$$pH = -\log [H_3O^+] \; ; \; pOH = -\log [HO^-]$$

$$pH + pOH = 14$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pH-ul este un alt mod de a exprima concentrația ionilor de hidrogen, soluțiile acide și bazice pot fi identificate prin valoarea pH-ului lor în felul următor:

- soluții acide: $[H^+] > 10^{-7}$ M, pH < 7
- soluții bazice: $[H^+] < 10^{-7}$ M, pH > 7
- soluții neutre: $[H^+] = 10^{-7}$ M, pH =7.

În tabelul V.2 sunt prezentate valori ale pH-ului pentru câteva lichide mai importante.

Tabelul V.2 pH-ul unor lichide.

Soluția	Valoarea pH
Sucul gastric	1,0-2,0
Suc de lămâie	2,4
Oțet	3,0
Suc de grapefruit	3,2
Suc de portocale	3,5
Urina	4,8-7,5
Apa expusă la aer	5,5
Saliva	6,4-6,9
Laptele	6,5
Apa pură	7
Sângele	7,35-7,45
Lacrima	7,4

Pentru a aprecia tăria acizilor și bazelor se folosesc constantele de aciditate, respectiv constantele de bazicitate, care redau forța de cedare sau acceptare a protonului.

În soluția apoasă a unui acid se stabilește echilibrul:

$$HA(aq) + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq)$$

sau:

$$HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$$

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Acizii tari sunt total disociaţi, adică echilibrul este deplasat total spre dreapta. Acizii slabi ionizează puţin în soluţie.

$$K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]} \qquad (V.2)$$

Când soluţia este diluată concentraţia apei este practic constantă şi se obţine:

$$K_a = K \cdot [H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \qquad (V.3)$$

unde K_a reprezintă constanta de aciditate a acidului HA în soluţie apoasă.

În mod similar, se poate considera echilibrul dintre baza conjugată A^- şi apă, în soluţie diluată:

$$A^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HA(aq) + HO^-(aq)$$

definindu-se constanta de bazicitate:

$$K_b = K \cdot [H_2O] = \frac{[HA][HO^-]}{[A^-]} \qquad (V.4)$$

Produsul dintre constanta de aciditate a unui acid şi constanta de bazicitate a bazei lui conjugate este egal cu constanta de autoprotoliză a apei.

Extinzând notaţia propusă pentru pH = -log[H_3O^+] la constantele de aciditate şi bazicitate, vor rezulta expresii analoge:

$pK_a = -\log K_a$ şi $pK_b = -\log K_b$ sau $pK_a + pK_b = pK_w$, $pK_a + pK_b = 14$

Din cele expuse se constată că pK_a reprezintă un criteriu unic pentru aprecierea tăriei acizilor şi bazelor.

Cu cât pK_a va avea valoare mai mică, cu atât acidul va fi mai tare. Cu cât pK_a va avea valori mai mari, cu atât vor predomina proprietăţile bazice ale substanţei respective.

BCU "ION CREANGĂ" UNIVERSITY LIBRARY

V.2.1 Legătura dintre structura substanţelor şi comportarea acido-bazică

Tăria acizilor şi bazelor depinde de proprietăţile acido-bazice intrinseci ale substanţei respective şi ale perechii de referinţă, de solvatarea ionilor şi moleculelor din sistem. Proprietăţile acido-bazice intrinseci depind de structura moleculei, de uşurinţa cu care cedează sau acceptă un proton.

În cazul acizilor binari de tipul HE care sunt formaţi din hidrogen şi un alt element, tăria acidului respectiv depinde de raza covalentă a elementului E şi de electronegativitatea sa. Creşterea razei elementului E scade tăria legăturii covalente E-H şi creşte aciditatea.

Creşterea electronegativităţii lui E favorizează creşterea acidităţii datorită ruperii heterolitice a legăturii E-H.

Aceste caracteristici explică variaţia acidităţii hidrurilor elementelor din aceeaşi grupă sau din aceeaşi perioadă:

- în grupă:

$$H_2O \quad H_2S \quad H_2Se \quad H_2Te$$

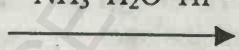
$$\longrightarrow$$

Creşte aciditatea
Creşte raza covalentă a lui E

- în perioadă:

$$NH_3 \quad H_2O \quad HF$$

$$\longrightarrow$$



Creşte aciditatea
Creşte electronegativitatea lui E

În cazul oxoacizilor tăria lor depinde de electronegativitatea, mărimea şi numărul de oxidare al elementului central E.

Dacă se compară oxoacizii aceluiaşi element E la diferite numere de oxidare crescătoare se observă că tăria lor acidă creşte. Creşterea

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

numărului de atomi de oxigen legaţi direct de elementul E conduce la scăderea densităţii de sarcină pe E, norii electronici fiind deplasaţi spre oxigen care este mai electronegativ. Elementul E fiind parţial deposedat de electroni va atrage mai puternic norul electronic din legăturile cu hidroxilul, hidrogenul putând fi cedat mai uşor sub formă de proton. Acest fapt determină creşterea aciditătii. În seria oxoacizilor clorului, aciditatea creşte odată cu creşterea numărului de oxidare al clorului:

$HClO$	<	$HClO_2$	<	$HClO_3$	<	$HClO_4$
hipocloros		cloros		cloric		percloric

Un alt caz îl constituie compuşii în care elementul E este voluminos şi are o electronegativitate scăzută, fapt ce permite ruperea heterolitică a legăturii E-OH, adică se va ceda un ion de hidroxid, substanţa având caracter bazic.

În cazul în care elementul E are valori medii ale mărimii şi electronegativităţii, compuşii respectivi au caracter amfoter.

Această comportare este confirmată de variaţia proprietăţilor acido-bazice ale oxoacizilor în funcţie de poziţia elementului respectiv în sistemul periodic.

a) În aceeaşi perioadă aciditatea hidroxocompuşilor creşte de la stânga la dreapta, deoarece creşte numărul de atomi de oxigen şi de grupe HO care sunt legate direct de E, ca urmare a creşterii electronegativităţii elementului central:

$NaOH$	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$	$Si(OH)_4$	$OP(OH)_3$	$O_2S(OH)_2$	$O_3Cl(OH)$
bază tare	bază medie	amfoter	acid slab	acid mediu	acid tare	acid foarte tare

b) În aceeaşi grupă a sistemului periodic aciditatea scade cu creşterea razei elementului E, pentru compuşi cu acelaşi număr de oxidare şi electronegativitate apropiată a atomului central:

$B(OH)_3$	$Al(OH)_3$	$Ga(OH)_3$	$In(OH)_3$	$Tl(OH)_3$
slab acid	amfoter	amfoter	bază	bază

BCU IASI CENTRU UNIVERSITY COPY

c)Aciditatea compuşilor aceluiaşi element în diferite stări de oxidare creşte cu creşterea numărului de oxidare:

$Mn^{II}(OH)_2$	$Mn^{III}(OH)_3$	$OMn^{V}(OH)_3$	$O_2Mn^{VI}(OH)_2$	$O_3Mn^{VII}(OH)$
bază	bază slabă	acid	acid tare	acid foarte tare

V.2.2 Reacţii acid-bază în soluţie apoasă

Într-o soluţie apoasă în care există o pereche acid-bază conjugate se stabilesc concomitent mai multe echilibre cu transfer de proton: protoliza, hidroliza şi autoprotoliza.

Pentru două perechi acid –bază conjugate AH/A^- şi BH^+/B în soluţie apoasă coexistă echilibrul de autoprotoliză al apei, echilibrele de hidroliză şi protoliză ale fiecărei perechi, cu echilibrul de transfer de proton direct:

$$AH + B \rightleftharpoons BH^+ + A^-$$

Neutralizarea este reacţia dintre un acid şi o bază. În soluţie apoasă, la neutralizarea unui acid cu o bază tare are loc reacţia:

$$H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2H_2O$$

indiferent de natura acidului sau a bazei. Echilibrele de ionizare sunt total deplasate spre formarea ionilor.

Hidroliza este reacţia apei cu baza conjugată a unui acid slab sau cu acidul conjugat al unei baze slabe. Participă la reacţii de hidroliză sărurile provenite de la acizi slabi cu baze tari, baze slabe cu acizi tari şi acizi slabi cu baze slabe.

a) *Sarea provenită de la acid tare şi bază tare* nu hidrolizează. De exemplu, NaCl prin dizolvare ionizează total, iar ionii sunt hidrataţi. Din punct de vedere al caracterului acid-bază, ionii $Na^+(aq)$ ca şi cei de clorură $Cl^-(aq)$ sunt neutri. Ei nu mai suferă reacţie cu apa, rămân deci ca ioni Na^+ şi Cl^- hidrataţi:

$$NaCl \text{ în } H_2O \xrightarrow{\text{dizolvare}} Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

BCU IASI - UNIVERSITY LIBRARY

b) Sarea provenită de la un acid tare şi o bază slabă hidrolizează. De exemplu, NH_4Cl este total disociată, iar iniţial ionii sunt hidrataţi. Caracterul ionilor formaţi este: neutru pentru Cl^-, dar acid pentru NH_4^+, deoarece este legat de o bază slabă printr-un proces al cărui K_b are valoare mică

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

K_b se referă la NH_3. Într-o soluţie apoasă de NH_4Cl se vor găsi predominant ioni clorură, amoniac, apoi ioni amoniu şi apă. Soluţia are caracter acid.

c) *Sărurile provenite de la un acid slab şi o bază tare* hidrolizează. De exemplu, CH_3COONa este total disociată, iar ionii sunt hidrataţi. Caracterul ionilor formaţi CH_3COO^- şi Na^+ este neutru pentru Na^+ (deoarece provine de la o bază tare) şi bazic pentru CH_3COO^-, deoarece acesta participă la un echilibru cu un acid mai slab:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + HO^-$$

Echilibru deplasat spre dreapta din cauza acidului slab. Deci, în soluţie apar ioni HO^- şi astfel soluţia devine alcalină.

d) Sarea provenită de la un acid slab şi o bază slabă hidrolizează. De exemplu, CH_3COONH_4 este total disociată în apă, iar ionii formaţi sunt iniţial hidrataţi. Caracterul ionilor CH_3COO^- şi NH_4^+ este bazic, respectiv acid, deci ei vor reacţiona mai departe chiar cu învelişul lor de hidratare formând specii moleculare neionizate, adică acidul slab şi respectiv baza slabă:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + HO^-$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

pH-ul soluţiei de acetat de amoniu va fi dictat de constantele de aciditate ale celor două cupluri: CH_3COOH/CH_3COO^- şi NH_3/NH_4^+. Cuplul cu constanta mai mare va decide caracterul soluţiei.

V.3 Reacții de oxido-reducere

Reacțiile redox sunt întâlnite în sisteme anorganice, organice și biochimice, în sisteme omogene sau eterogene. Nenumăratele procese din celulele vii conțin etape redox, obținerea metalelor din minereuri se bazează pe reacții redox, sinteza multor compuși anorganici care stau la baza unor industrii se realizează prin reacții redox, arderea combustibililor pentru a obține energie este tot un proces redox.

În reacțiile de oxido-reducere (redox) particula care se transferă este electronul. Electronii liberi nu se găsesc în concentrații apreciabile (măsurabile), de aceea o specie chimică va ceda electronul și altă specie îl va accepta. Reacțiile de oxido-reducere sunt întotdeauna reacții cuplate.

Teoria modernă definește *oxidarea* ca o cedare de electroni, *reducerea* fiind procesul care are loc cu acceptare de electroni. Noțiunea de oxidant se referă la specia care provoacă oxidarea. Rezultă că oxidanții vor capta foarte ușor electronii și în acest fel ei vor favoriza cedarea electronului de către o altă specie:

$$\text{Donor} - e^- \rightarrow \text{Acceptor}$$
$$\text{Reducător} - e^- \rightarrow \text{oxidant}$$

Drept oxidanți pot funcționa: nemetalele (F_2, Cl_2, Br_2, I_2, O_2, O_3), cationii metalici (Hg^{2+}, Ag^+, Cu^{2+} etc), oxizii metalici și nemetalici normali (MnO_2, PbO_2, NO_2, SO_3), anionii oxidanți (MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, NO_3^-, ClO_4^- etc).

Reducerea este procesul ce se petrece cu acceptare de electroni, iar reducătorul este specia care provoacă reacția de reducere. Pentru a provoca acceptarea de electroni de către o altă specie, reducătorul trebuie să aibă proprietatea de a-i ceda ușor:

$$\text{Acceptor} - e^- \rightarrow \text{Donor}$$
$$\text{Oxidant} - e^- \rightarrow \text{Reducător}$$

Reducătorii se împart în următoarele grupe: metalele în stare de oxidare zero, hidrogenul, carbonul și unele nemetale, cationi metalici în stare de oxidare intermediară (Fe^{2+}, Sn^{2+}, Hg^+, Cr^{3+}), unii oxizi metalici și nemetalici (CO, NO, SO_2), anioni oxigenați cu atomul central, nemetal sau metal în stare de oxidare intermediară (NO_2^-, SO_3^{2-}, ...).

Deoarece reacțiile redox sunt întotdeauna cuplate, ecuația generală a procesului este:

$$Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Red_1 + Ox_2$$

Oxidantul (1) este specia care acceptă electroni de la reducătorul (2) și trece în specia conjugată Red_1. Agentul reducător Red_2 prin cedare de electroni se transformă în oxidantul său conjugat, Ox_2.

În urma procesului de oxidare crește numărul de oxidare al unui element dintr-o substanță chimică, iar în urma procesului de reducere scade numărul de oxidare.

Noțiunea de *număr de oxidare* este o noțiune formală, care definește *starea de oxidare.* Inițial, starea de oxidare a unui element era asociată cu numărul de atomi de oxigen legați de acel element. În timp, acest concept a fost generalizat, starea de oxidare definind capacitatea unui element de a forma legături chimice cu alte elemente mai mult sau mai puțin electronegative decât elementul considerat.

Numerele de oxidare sunt uneori concepte formale. Cunoașterea numărului de oxidare al unui element din diferite combinații chimice este deosebit de importantă în sistematizarea proprietăților chimice și în calcularea coeficienților într-o reacție chimică.

Numerele de oxidare pot fi pozitive sau negative, reprezentând sarcini formale, asociate cu diferența de electronegativitate dintre elemente. Numai în cazul ionilor monoatomici ele reprezintă sarcini reale.

Regulile de atribuire a numerelor de oxidare sunt:

1. Numărul de oxidare al elementelor în stare liberă este zero. N_2^0, H_2^0, Cl_2^0 etc.
2. Numărul de oxidare al ionilor monoatomici este egal cu sarcina ionului. Metalele alcaline au totdeauna numărul de oxidare +1, iar cele alcalino-pământoase +2: $Na^{+1}Cl^{-1}$, $Ba^{2+}Cl_2^{-1}$, $Ca^{2+}F_2^-$,
3. Fluorul are numărul de oxidare –1 în toți compușii săi, deoarece este cel mai electronegativ element.
4. Oxigenul are numărul de oxidare –2 în majoritatea compușilor. Fac excepție peroxizii (unde oxigenul are

numărul de oxidare –1) şi compuşii cu fluorul în care oxigenul are numărul de oxidare +2.

$H_2O_2^{-1}$, $Na_2O_2^{-1}$, F_2O^{+2},

5. Hidrogenul are numărul de oxidare +1 în toţi compuşii lui, cu excepţia hidrurilor ionice ale metalelor alcaline şi alcalino-pământoase, în care există ionul de hidrură H^-.
6. Într-un compus neutru suma algebrică a numerelor de oxidare ale tuturor atomilor trebuie să fie egală cu zero.
7. Într-un ion poliatomic suma algebrică a numerelor de oxidare ale tuturor atomilor trebuie să fie egală cu sarcina ionului:

$(S^{6+}O^{2-}_4)^{2-}$, $(C^{+4}O_3^{2-})^{2-}$,

Aceste reguli permit calcularea numărului de oxidare al unui element dintr-un compus, dacă se cunosc celelalte numere de oxidare ale celorlalte elemente.

V.3.1 Clasificarea reacţiilor redox

Reacţiile de oxido-reducere se pot clasifica în *reacţii de combinare, descompunere, deplasare* şi *disproporţionare*.

Reacţiile redox de combinare pot avea loc între:

- două elemente:

$2Mg(s) + O_2(g) = 2MgO(s)$
$Fe(s) + S(s) = FeS(s)$
$S(s) + 3F_2(g) = SF_6(g)$

Se poate observa că elementul electropozitiv suferă un proces de oxidare (fiind agentul reducător) în timp ce elementul electronegativ este redus (fiind agentul oxidant).

- un element şi o combinaţie chimică:

$2SO_2(g) + O_2(g) = 2SO_3(g)$
$4FeO(s) + O_2(g) = 2Fe_2O_3(s)$

Reacţiile de descompunere ale unor combinaţii chimice sunt procese redox atunci când un element se oxidează şi un alt element al aceleiaşi substanţe se reduce, acesta fiind un exemplu de reacţie redox intramoleculară. Descompunerea termică a unor substanţe este un exemplu de astfel de reacţie:

$$2AuCl_3\,(s) \xrightarrow{t} 2Au(s) + 3Cl_2(g)$$
$$2KNO_3(s) \xrightarrow{t} 2KNO_2(s) + O_2(g)$$

Reacţiile de deplasare a unui element dintr-o combinaţie chimică sunt procese redox destul de frecvente în practică. Ele pot avea loc în soluţie apoasă sau în sisteme neapoase.

$$Zn(s) + 2HCl(aq) = ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$
$$Fe(s) + CuSO_4(aq) = Cu(s) + FeSO_4(aq)$$

Nemetalele puternic oxidante pot deplasa alte nemetale mai puţin oxidante din compuşii lor:

$$Cl_2(g) + 2KBr(aq) = Br_2(aq) + 2KCl(aq)$$

Reacţiile de dismutaţie (autooxidoreducere sau disproporţionare) sunt acele reacţii în care un atom al unui element dintr-o substanţă chimică se oxidează în timp ce un alt atom al aceluiaşi element din aceeaşi substanţă se reduce. Pot disproporţiona compuşi ai unor elemente care au numărul de oxidare intermediar.

$$Cl_2(g) + H_2O(l) \xrightarrow{25\,^{\circ}C} HCl(aq) + HClO(aq)$$
$$3Cl_2(g) + 3H_2O(l) \xrightarrow{70\,^{\circ}C} 5HCl(aq) + HClO_3(aq)$$

Calculul coeficienţilor în reacţiile redox se face ţinând seama de variaţia numerelor de oxidare şi ţinând cont că totdeauna numărul de electroni cedaţi trebuie să fie egal cu numărul de electroni acceptaţi.

De exemplu, reducerea cuprului din sulfatul de cupru de către un metal mai activ:

$$Zn(s) + CuSO_4(aq) = Cu(s) + ZnSO_4(aq)$$

Cele două procese care au loc sunt:

Reducerea: $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

Oxidarea: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

Ecuația ionică este:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

În această ecuație ionii sulfat nu mai apar deoarece ei nu au suferit nici o transformare.

Schemele redox de transfer de electroni sunt utilizate pentru a stabili coeficienții stoechiometrici, astfel încât numărul de electroni cedați să fie egal cu numărul de electroni acceptați. În cazul reacțiilor redox care au loc între ioni se scriu c ioni numai speciile ionice care există în realitate și nu specii cu sarcini formale. De exemplu, în cazul reacției:

$$10\,FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

schemele de transfer electronic sunt:

$$\begin{array}{lll} Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1e^- & \Big| \; 5 & \Big| \; 10 \\ MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O & \Big| \; 1 & \Big| \; 2 \end{array}$$

Nu se va utiliza reacția $Mn^{7+} + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$ deoarece specia Mn^{7+} nu există în realitate.

Reacțiile de oxido-reducere pot fi utilizate în analiza chimică pentru identificarea calitativă a uni ion în soluție apoasă sau la determinarea cantitativă a unui oxidant sau reducător.

Dacă se consideră cazul general al unei reacții de oxidare:

$$red \rightleftharpoons ox + ne^-$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

constanta de echilibru poate fi scrisă:

$$k = \frac{[ox][e^-]^n}{[red]} \qquad (V.5)$$

Deoarece concentrația electronilor nu poate fi măsurată, constanta de echilibru nu poate fi determinată experimental. Din această cauză se folosesc constantele relative, care în evaluarea tăriei oxidanților sau reducătorilor pot avea același rol. Pentru aceasta se alege un cuplu redox de referință: red_0/ox_0, care are la bază procesul:

$$red_0 \rightleftharpoons ox_0 + ne^-$$

cu constanta de echilibru absolută:

$$k_0 = \frac{[ox_0][e^-]^n}{[red_0]} \qquad (V.6)$$

Un astfel de cuplu de referință este electrodul normal de hidrogen (ENH), $2H^+/H_2$, căruia îi corespunde procesul:

$$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$$

Pentru acest cuplu convențional, se consideră $k_0 = 1$, în orice mediu și la orice temperatură.

În aceste condiții, se va asocia cuplul de referință reacției de oxidare a cuplului dat, când rezultă următorul sistem redox global:

$$red + ox_0 \rightleftharpoons ox + red_0$$

care prezintă o semnificație fizică reală, fiind caracterizat prin constanta globală, K:

$$K = \frac{[ox][red_0]}{[red][ox_0]} \qquad (V.7)$$

Deoarece:

$$k = \frac{[ox][e^-]^n}{[red]} \text{ şi } \quad k_0 = \frac{[ox_0][e^-]^n}{[red_0]} = 1$$

rezultă că

$$K = \frac{k}{k_0} = k \qquad (V.8)$$

În mod analog se poate considera o reacţie globală cu schimb de electroni între două cupluri redox diferite, ox_1/red_1 şi ox_2/red_2, ce poate fi scrisă sub forma:

$$red_1 + ox_2 \rightleftharpoons ox_1 + red_2$$

Acest echilibru poate fi descompus în două reacţii redox, raportate fiecare în parte la cuplul redox de referinţă ox_0/red_0:

$$red_1 + ox_0 \rightleftharpoons ox_1 + red_0 \quad \text{cu constanta } k_1$$

$$red_0 + ox_2 \rightleftharpoons ox_0 + red_2 \quad \text{cu constanta } 1/k_2$$

În acest caz constanta echilibrului redox global este:

$$K = k_1/k_2 \qquad (V.9)$$

Constanta K va caracteriza interacţiunea dintre cele două cupluri redox, iar k_1 şi k_2 tăria oxidantului, respectiv a reducătorului din cele două cupluri redox implicate în echilibrul global.

BCU ASISENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Astfel, cu cât constanta k_i a unui cuplu redox „i" este mai mare, cu atât reducătorul din cuplul respectiv este mai puternic şi oxidantul mai slab şi invers, cu cât constanta k_i este mai mică, cu atât oxidantul este mai puternic şi reducătorul mai slab.

Pe de altă parte, cu cât constanta echilibrului global, K, este mai mare (deci cu cât $k_1 > k_2$), cu atât echilibrul este mai deplasat spre dreapta şi invers, cu cât constanta K este mai mică ($k_2 > k_1$), cu atât echilibrul global este mai deplasat spre stânga.

În concluzie, pe baza constantelor relative ale cuplurilor redox angajate într-o reacţie de oxido-reducere, se poate prevedea sensul în care se va desfăşura reacţia.

V.4 Legile transformărilor chimice

Legile care guvernează reacţiile chimice au fost descoperite odată cu evoluţia concepţiilor fundamentale ale chimiei.

Principalele legi formulate la sfârşitul secolului al XVIII-lea şi începutul secolului al XIX-lea şi care sunt acceptate şi în prezent sunt: *legea conservării masei, legea proporţiilor definite, legea proporţiilor multiple, legea lui Avogadro şi legile gazelor.*

V.4.1 Legea conservării masei

Legea conservării masei a fost formulată independent de către A.L. Lavoisier şi M.V. Lomonosov şi poate fi exprimată în mai multe moduri:

- în natură nimic nu se creează, nimic nu se pierde, totul se transformă;
- în reacţiile chimice, masa totală a sistemului, ca şi masa fiecărui element component se conservă;
- în orice proces chimic suma maselor substanţelor care intră în reacţie este egală cu suma maselor substanţelor care rezultă din reacţie;
- în orice proces chimic, cantitatea (numărul şi masa) atomilor participanţi se conservă.

$$\sum m_i = const. \qquad (V.10)$$

Această lege este o lege universală pentru toate formele, proprietăţile şi manifestările materiei şi face parte dintr-un principiu mai general – conservarea materiei şi energiei – cu aplicaţii în toate domeniile de activitate tehnică.

Legea conservării masei stă la baza formulelor, ecuaţiilor şi calculelor tehnico-chimice.

V.4.2 Legea proporţiilor definite

Legea proporţiilor definite, denumită şi legea proporţiilor constante, proporţiilor chimice sau constanţei compoziţiei, a fost formulată de către J.L. Proust.

Această lege poate fi exprimată în mai multe moduri echivalente, astfel:

- într-o reacţie chimică raportul maselor substanţelor care se combină este constant;
- în reacţiile chimice elementele se combină în proporţii de masă constante;
- fiecare substanţă compusă are o compoziţie constantă, independentă de modul de obţinere.

Deşi această lege se aplică unui număr mare de combinaţii chimice, există o serie de combinaţii anorganice în stare solidă pentru care proporţiile de combinare nu mai sunt constante. Aceşti compuşi se numesc „compuşi nestoichiometrici" şi sunt generaţi în special de metalele tranziţionale.

O consecinţă care rezultă din constanţa rapoartelor de combinare este noţiunea de *echivalent chimic*. Astfel, echivalentul unui element este numărul care arată câte părţi în greutate dintr-un element sau compus se combină sau înlocuiesc o parte în greutate hidrogen, trei părţi în greutate carbon, opt părţi în greutate oxigen sau nouă părţi în greutate apă. Echivalentul unui element se poate calcula în raport cu oricare element al cărui echivalent se cunoaşte. Această observaţie este numită *legea*

echivalenţilor care se enunţă astfel: elementele reacţionează între ele în cantităţi proporţionale cu echivalenţii lor chimici.

Noţiunea de echivalent chimic are un rol important în fundamentarea noţiunii de valenţă, aceasta reprezentând capacitatea unui atom de a se combina cu alţi atomi în diferite proporţii.

Astfel, echivalentul chimic al unui element se calculează ca raportul dintre masa lui atomică şi valenţa sa.

$$E_X = \frac{A_X}{v} \qquad \text{(V.11)}$$

Utilitatea noţiunii de echivalent chimic a condus la extinderea acestei noţiuni şi la clasele de substanţe compuse, cum ar fi: oxizi, acizi, baze, săruri.

Relaţiile de calcul care se aplică pentru aceste clase de compuşi sunt:

$$E_{g,oxid} = \frac{M_{oxid}}{v_i \cdot N_i} \qquad \text{(V.12)}$$

unde v_i este valenţa unuia dintre elementele componente, N_i este numărul de atomi ai elementului respectiv în moleculă.

$$E_{g,acid} = \frac{M_{acid}}{bazicitate} \qquad \text{(V.13)}$$

unde bazicitatea reprezintă numărul de protoni care sunt cedaţi.

$$E_{g,baza} = \frac{M_{baza}}{aciditate} \qquad \text{(V.14)}$$

unde aciditatea reprezintă numărul de protoni care sunt acceptaţi de baza respectivă.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$E_{g,sare} = \frac{M_{sare}}{v_i \cdot N_i} \qquad (V.15)$$

unde v_i este valența metalului, iar N_i este numărul de ioni metalici.

Pentru o substanță care participă la un proces redox, echivalentul acesteia se calculează

$$E_{g,subst.} = \frac{M_{subst.}}{ne^- schimbati} \qquad (V.16)$$

Din cele prezentate rezultă că în orice reacție chimică dintre două substanțe un echivalent dintr-o substanță reacționează cu un echivalent din cealaltă substanță.

V.4.3 Legea proporțiilor multiple

Legea proporțiilor multiple a fost formulată de către J. Dalton în 1804 și se enunță astfel: când aceeași cantitate m_1 dintr-un element se combină cu cantități diferite m_2, m_3, m_4,.... dintr-un alt element rezultând combinații diferite, între cantitățile m_2, m_3, m_4, ... există un raport de numere întregi mici. Această lege ca și cea a proporțiilor definite stabilesc că rapoartele de combinare a două elemente nu variază continuu ci în salturi; deci, în combinații participă numai atomi întregi și nu fracțiuni de atomi.

V.4.4 Legea lui Avogadro

În anul 1811 Amedeo Avogadro a explicat la nivel microscopic legea macroscopică a lui Gay-Lussac avansând ipoteza că particulele componente ale gazelor hidrogen, oxigen, azot și clor sunt molecule biatomice și nu atomi. În conformitate cu această ipoteză rezultă că „volume egale de gaze în condiții identice de temperatură și presiune conțin un număr egal de molecule".

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Această lege stă la baza teoriei atomo-moleculare, a densității absolute și relative și explică legea volumelor constante.

Legea lui Avogadro are o serie de consecințe:

- biatomicitatea unor gaze (cu excepția gazelor rare);
- monoatomicitatea gazelor rare și a metalelor;
- legea se aplică atât gazelor cât și vaporilor;
- în condiții normale volumul ocupat de un mol din orice gaz are valoarea:

$V_m = 22,41$ litri, numit volum molar.

- numărul de molecule sau de atomi cuprins într-un volum molar de gaz biatomic, respectiv monoatomic în condiții normale de presiune și temperatură este:

$$N = 6,0225.10^{23}$$

Acest număr poartă numele de numărul lui Avogadro.

În prezent, pornind de la rezultatele teoriei atomo-moleculare a gazelor, legea lui Avogadro rezultă ca o consecință a legii gazelor ideale, dar din punct de vedere istoric ea a avut un rol important în stabilirea acestei teorii.

V.5 Legile gazelor

Gazele au fost studiate cel mai bine din punct de vedere teoretic. Legile gazelor sunt simple și prezintă un caracter de generalitate mai pronunțat decât legile celorlalte stări de agregare. Gazele se numesc *perfecte* sau *ideale* atunci când moleculele lor sunt considerate punctiforme și nu se manifestă interacțiuni între acestea.

Legile gazelor perfecte au fost descoperite în mod empiric și apoi au fost explicate cu ajutorul teoriei cinetice a gazelor.

Pentru a compara comportamentul gazelor s-au ales ca puncte de referință o temperatură și o presiune „standard" . Printr-o convenție internațională s-a hotărât ca aceste condiții standard să fie: 0 °C (273,16 K) și o atmosferă (760 torr).

BCU CLUJ / UNIVERSITY LIBRARY

Legea Boyle-Mariotte. R. Boyle (1662) şi E. Mariotte (1676) au ajuns independent unul de altul la următoarea lege: „La temperatură constantă, volumul unui gaz este invers proporţional cu presiunea sau, cu alte cuvinte, la o temperatură constantă produsul dintre presiune şi volum este constant".

$$P_0V_0 = P_1V_1 = ...\text{const.} \quad \text{sau } PV = \text{const.} \qquad (V.17)$$

unde P_0 este presiunea corespunzătoare volumului V_0 şi P_1 presiunea corespunzătoare volumului V_1 al aceleiaşi mase de gaz, la aceeaşi temperatură. Această lege se mai numeşte *legea dilatării izoterme.*

Legea J.L Gay-Lussac. Această lege se enunţă astfel: „Volumul unei anumite cantităţi de gaz, la presiune constantă, creşte când temperatura creşte cu 1 °C cu 1/273,16 din volumul pe care îl avea gazul la 0 °C". Notând cu V_0 volumul unei anumite mase de gaz la 0 °C şi cu V_t volumul aceleiaşi mase de gaz la temperatura t, se poate scrie:

$$V_t = V_0(1+\alpha t) \quad \text{unde} \quad \alpha = \frac{1}{273,16} \quad \text{sau} \quad \frac{V}{T} = const. \qquad (V.18)$$

Această expresie mai poartă denumirea de *legea dilatării izobare*

Legea lui Charles. Această lege se enunţă astfel: „Presiunea unei anumite cantităţi de gaz, la volum constant, creşte când temperatura creşte cu 1 °C cu 1/273,16 din presiunea aceleiaşi mase de gaz la 0 °C". Notând cu P_0 presiunea la 0 °C şi cu P_t presiunea la temperatura t, se obţine:

$$P_t = P_0(1+\alpha t) \quad \text{unde} \quad \alpha = \frac{1}{273,16} \quad \text{sau} \quad \frac{P}{T} = const. \qquad (V.19)$$

Această lege se mai numeşte *legea dilatării izocore.*

Legea lui Dalton. J Dalton a formulat o lege care se referă la amestecurile de gaze. În conformitate cu această lege, fiecare component gazos al unui amestec de gaze perfecte exercită aceeaşi presiune pe care

ar exercita-o dacă ar fi singur în volumul respectiv al amestecului. Această presiune se numeşte *presiune parţială*. Presiunea totală a amestecului este egală cu suma presiunilor parţiale:

$$P = P_1 + P_2 + ... \qquad (V.20)$$

Ecuaţia de stare a gazelor ideale. Legile enunţate anterior pot conduce la o relaţie generală între volumul, presiunea şi temperatura unui gaz. Această relaţie se poate scrie:

$$PV = RT \qquad (V.21)$$

numită ecuaţia lui Clapeyron şi care reprezintă ecuaţia de stare a gazelor ideale. Această ecuaţie permite calcularea uneia dintre mărimile de stare P, V sau T când sunt cunoscute celelalte două mărimi. Această relaţie este valabilă pentru un mol de gaz. Pentru *n* moli de gaz ecuaţia de stare are expresia:

$$PV = nRT \qquad (V.22)$$

Constanta R este o constantă de proporţionalitate numită constanta universală a gazelor, independentă de natura gazului. Această constantă are diferite valori în funcţie de valorile celorlalte mărimi în condiţii normale. (R=0,082057 l.atm/mol.K, R= $8,31.10^7$ erg./mol.K = 8,31 J/mol.K, R=1,9872 cal/ mol.K). Toate gazele care nu se supun acestei legi sunt *gaze reale*.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI. CICLUL NATURAL AL UNOR ELEMENTE

Atmosfera este divizată în două straturi (figura VI.1). Stratul cel mai apropiat de Pământ, *troposfera*, protejează aproape toate vieţuitoarele şi aproape toate activităţile umane. Următoarea regiune, *stratosfera*, este zona unde se află stratul de ozon care protejează vietăţile de radiaţiile UV mortale.

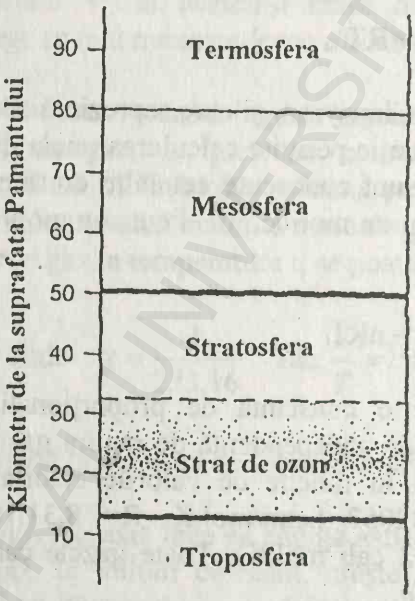


Figura VI. 1 *Structura atmosferei.*

Aerul este un amestec de gaze. Aerul uscat este (în % volume) aproximativ 78 % azot, 21 % oxigen şi 1 % argon. Vaporii de apă variază de la 0 % la peste 4 %.

Există un număr mare de constituenţi minori, dintre care cel mai important este dioxidul de carbon (CO_2). Concentraţia dioxidului de carbon în atmosferă a crescut cu 17 % în secolul trecut. Ea continuă să crească la o cotă ridicată, deoarece va continua să crească arderea combustibilului pe bază de carbon. În general, s-a constatat că CO_2 şi vaporii de apă nu sunt poluanţi. Ambii sunt componente naturale ale

mediului. Cu siguranţă efectul lor asupra noastră este desconsiderat. Compoziţia atmosferei este redată în tabelul VI.1.

Tabelul VI.1 Compoziţia atmosferei Pământului (uscată): molecule de fiecare substanţă per 10000 molecule.

Substanţa	Formula	Număr de molecule
Azot	N_2	7800
Oxigen	O_2	2100
Argon	Ar	93
Dioxid de carbon	CO_2	3
Altele	-	4
total	-	10000

Ciclul carbonului

Cărbunele este un material complex. El este compus în special din carbon, dar conţine şi procente mai mici din alte elemente. Cantitatea de cărbune este limitată. Majoritatea plantelor trăiesc, mor şi putrezesc – jucând rolul lor normal în ciclul carbonului (figura VI.2). Dar, o mică parte a materialului din plante este îngropat sub nămol şi apă. Acolo, în absenţa oxigenului se descompune doar parţial. Materialul structural al plantelor este în mare măsură celuloza, un compus al carbonului, hidrogenului şi oxigenului. Sub acţiunea presiunii mari, cum materialul a fost îngropat mai adânc, moleculele de celuloză s-au rupt. Au rezultat molecule mici, bogate în hidrogen şi oxigen, care au lăsat în urmă un material îmbogăţit în carbon.

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI

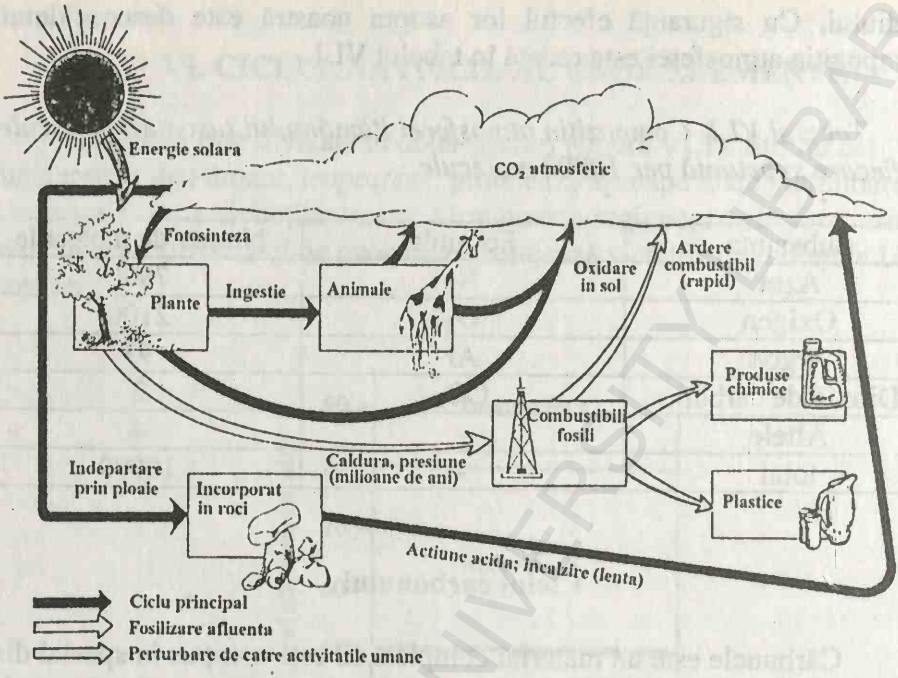


Figura VI. 2 *Ciclul carbonului în natură.*

Cărbunele este un combustibil neadecvat. Fiind solid, el nu poate fi pompat prin conducte pentru a-l scoate din subteran. El trebuie să fie scos prin măcinarea acestuia într-o pulbere, amestecarea cu apă şi pomparea nămolului printr-o conductă. O cantitate mare de energie este consumată în extragerea cărbunelui din mină şi transportul lui la uzina electrică sau la fabrica unde este utilizat.

Valoarea combustibilă a cărbunelui depinde în mare măsură de conţinutul în carbon al acestuia. Combustia completă a cărbunelui produce dioxid de carbon:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

În cantitate limitată de aer, se formează mari cantităţi de monoxid de carbon şi funingine:

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO$$

Funinginea este formată în mare parte din carbon nears. Cărbunele, sub formă solidă, conţine numeroase impurităţi. Spre deosebire de gazele naturale şi petrol, acesta conţine şi un număr de minerale. Când cărbunele este ars, mineralele se transformă în cenuşă, prezentând o problemă importantă în eliminarea deşeurilor solide. Unele minerale rămân în aer ca material particular, constituind de asemenea o problemă majoră de poluare.

Dar, se poate şi mai rău, ca cea mai mare parte a cărbunelui să fie bogat în sulf. Când cărbunele este ars, se elimină SO_2 în atmosferă. Reacţionând cu oxigenul şi cu umiditatea din aer, dioxidul de sulf este transformat în acid sulfuric. Acest acid atacă în timp îndelungat plămânii oamenilor, oţelul şi structurile din aluminiu, construcţiile din marmură şi statuile.

Ciclul azotului

Deşi azotul alcătuieşte peste 78 % din atmosferă, moleculele lui nu pot fi utilizate direct de plantele superioare sau de către animale. Ele mai întâi trebuie să fie fixate, combinate cu alte elemente.

O serie de bacterii transformă azotul atmosferic (N_2) în nitraţi. Alte bacterii transformă azotul molecular în compuşi şi după aceea înapoi în azot molecular. Astfel, este stabilit un ciclu al azotului (figura VI.3). Lumina serveşte, de asemenea, la fixarea azotului prin determinarea combinării acestuia cu oxigenul. Se formează monoxidul de azot (NO) şi dioxidul de azot (NO_2). Ecuaţiile care au loc sunt:

$$N_2 + O_2 \xrightarrow{lumina} 2NO$$

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Dioxidul de azot reacţionează în continuare cu apa din atmosferă şi formează acidul azotic:

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$

Acidul azotic ajunge în apa de ploaie, contribuind la suplimentarea nitraţilor disponibili în oceane şi pământ.

Oamenii au încercat să intervină substanţial în ciclul azotului prin fixarea azotului industrial în fabricarea îngrăşămintelor azotate. Această intervenţie a crescut foarte mult stocurile alimentare. Din acest motiv disponibilitatea azotului fixat este adesea factorul limită în producerea alimentelor. Nu toate consecinţele acestei intervenţii au fost favorabile; producerea excesivă a îngrăşămintelor azotate a condus la probleme serioase ale poluării apei în unele zone.

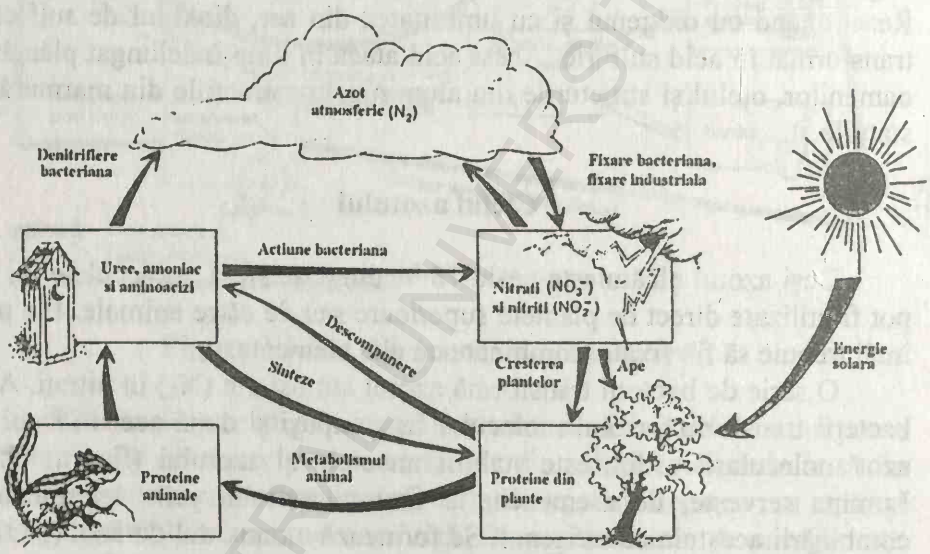


Figura VI.3 *Ciclul azotului în natură.*

Ciclul oxigenului

Elementul oxigen intră în compoziţia atmosferei Pământului în proporţie de 21% (în vol.). Cantitatea de oxigen este constantă fiind furnizată continuu de către plantele verzi, incluzând aici şi organismele unicelulare, numite fitoplancton, şi care se găsesc în mare.

Oxigenul este utilizat atât de plante, cât şi de animale în cadrul procesului de metabolism al alimentelor. El este, de asemenea, utilizat în procesul de putrefacţie şi în arderile din materialele vegetale şi animale.

O parte din oxigen este consumat în fenomenul de ruginire a metalelor şi în eroziunea rocilor. Un ciclu simplificat al oxigenului în natură este redat în figura VI.4.

În stratosferă, oxigen se formează prin acţiunea razelor UV asupra apei. Un aspect mai important este acela că o parte din oxigen se transformă în ozon. Stratul de ozon absoarbe radiaţiile UV cu lungime de undă cu valori mici care, în caz contrar, ar face ca orice tip de viaţă pe Pământ să fie imposibilă.

Ozonul, un component natural al stratosferei, apără Pământul de radiaţiile UV distrugătoare ale vieţii. Ozonul este, de asemenea, un constituent al fumului fotochimic. Inhalat, acesta este un produs chimic foarte toxic, periculos. În stratosferă el face viaţa posibilă în timp ce în troposfera joasă face viaţa imposibilă.

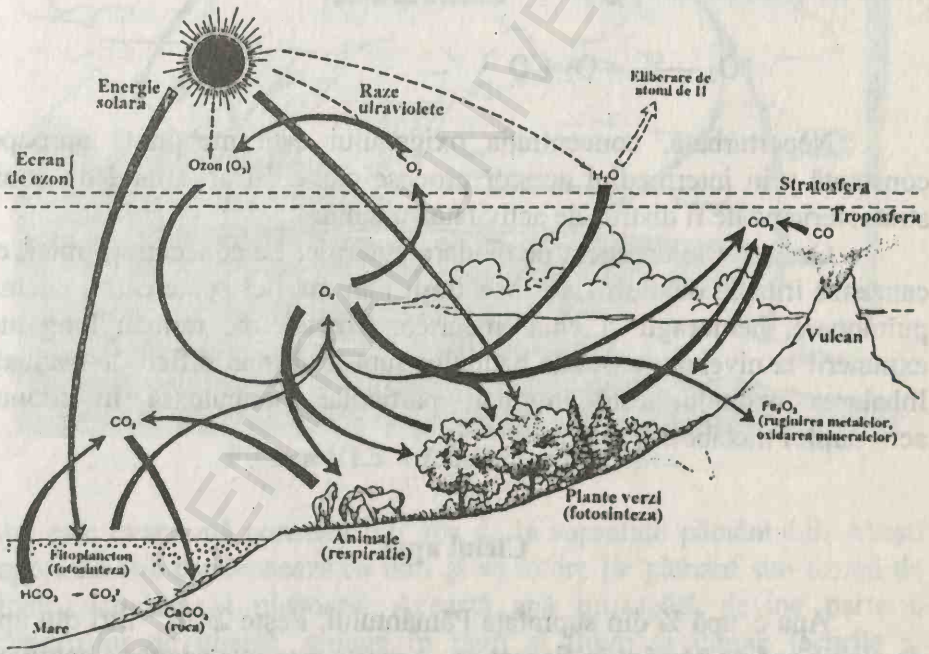


Figura VI.4 *Ciclul natural al oxigenului.*

În mesosferă, unele molecule de oxigen sunt scindate în atomi de oxigen sub influenţa directă a radiaţiilor UV cu energie înaltă şi lungime de undă mică.

$$O_2 \xrightarrow{UV} 2O$$

O parte din aceşti atomi foarte reactivi difuzează în stratosferă unde reacţionează cu moleculele de oxigen şi formează ozon, conform reacţiei:

$$O + O_2 = O_3$$

Prin absorbţia radiaţiilor UV, ozonul este transformat înapoi în molecule şi atomi de oxigen:

$$O_3 \xrightarrow{UV} O_2 + O$$

Neperturbată, concentraţia oxigenului este menţinută aproape constantă prin intermediul acestor procese ciclice. Dar, stratul de ozon stratosferic poate fi distrus de activitatea umană.

Ozonul este un agent de oxidare puternic. La concentraţii mici, el cauzează iritarea ochilor. La concentraţii mai mari el poate cauza edeme pulmonare, hemoragii şi chiar moartea. Efectele pe termen lung ale expunerii la nivelele joase ale ozonului sunt mult mai dificil de evaluat. Inhalarea ozonului este în mod particular periculoasă în timpul activităţilor metabolice interne.

Ciclul apei

Apa ocupă ¾ din suprafaţa Pământului. Peste $2x10^{22}$ litri din apa de ploaie cad pe pământ în fiecare an. Aceasta este într-adevăr o cantitate importantă de apă. Aproape 98 % din apa de pe Pământ este apa mărilor – necorespunzătoare pentru băut şi nepotrivită chiar pentru cele mai multe scopuri industriale.

O cantitate însemnată din apa de ploaie cade în mări sau în zone altfel inaccesibile. Ceva mai puțin de 2 % din apă este înghețată în acoperirile polare de gheață, lăsând mai puțin de 1 % (circa $3x10^{17}$ litri) disponibil ca apă proaspătă. Distribuția apei între mare, acoperirile de gheață și apa proaspătă a râurilor, lacurilor și fluviilor este aproape constantă.

Este un ciclu dinamic al apei între aceste componente diferite (figura VI.5).

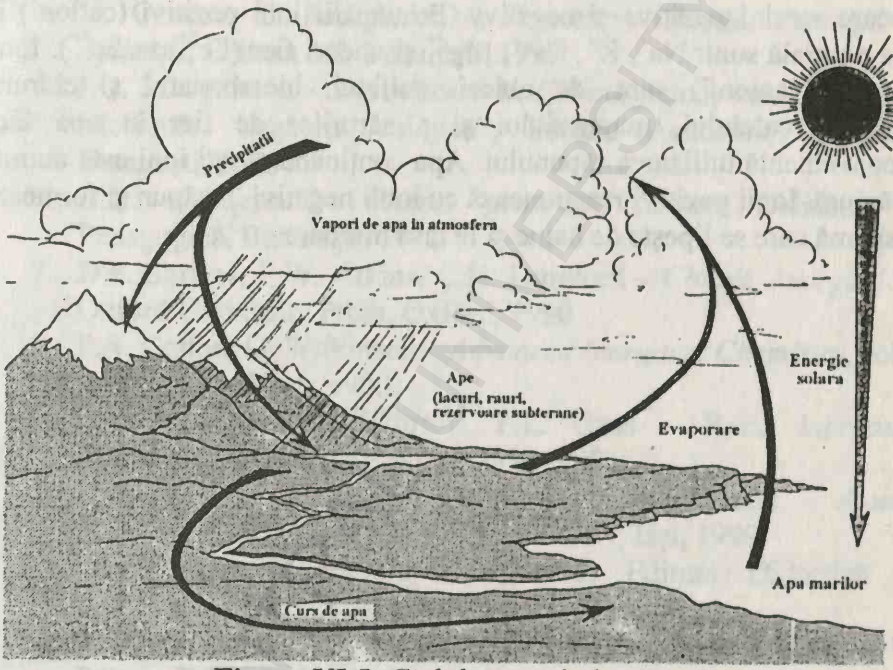


Figura VI.5 *Ciclul natural al apei.*

Apa este evaporată constant din apa de la suprafața pământului. Acești vapori de apă condensează în nori și se întorc pe pământ sub formă de ploaie, lapoviță și ninsoare. Această apă proaspătă devine parte a acoperirilor de gheață, ajunge în râuri și fluvii și umple lacurile și rezervoarele subterane.

Ciclul apei servește la regenerarea cantității de apă proaspătă. Când se evaporă apa din mare, sărurile sunt lăsate în urmă. Când apa trece prin pământ, impuritățile sunt reținute de roci, pietriș, nisip și argilă. Totuși, această capacitate de purificare nu este infinită.

Apa de ploaie transportă particule de praf din atmosferă pe sol. Ea dizolvă o cantitate mică de oxigen, azot şi dioxid de carbon şi le trece prin atmosferă. În timpul descărcărilor electrice, lumina favorizează combinarea azotului, oxigenului şi a vaporilor de apă cu formarea acidului azotic.

Cum apa se mişcă de-a lungul şi de-a latul suprafeţei Pământului, ea dizolvă mineralele şi materiile rezultate din putrefacţia plantelor şi animalelor. Amintim că aceste minerale (săruri) sunt ionice şi că ionii au fiecare sarcini pozitive şi negative. Principalii ioni pozitivi (cationi) în apa naturală sunt: Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} şi uneori fier (Fe^{2+}sau Fe^{3+}). Ionii negativi (anionii) sunt, de obicei, sulfatul, bicarbonatul şi clorura. Prezenţa calciului, magneziului şi a sărurilor de fier în apă face inconvenientă utilizarea săpunului. Apa conţinând aceşti ioni este numită apă dură. Ionii pozitivi reacţionează cu ionii negativi în săpun şi formează o spumă care se lipeşte de haine şi le lasă murdare.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

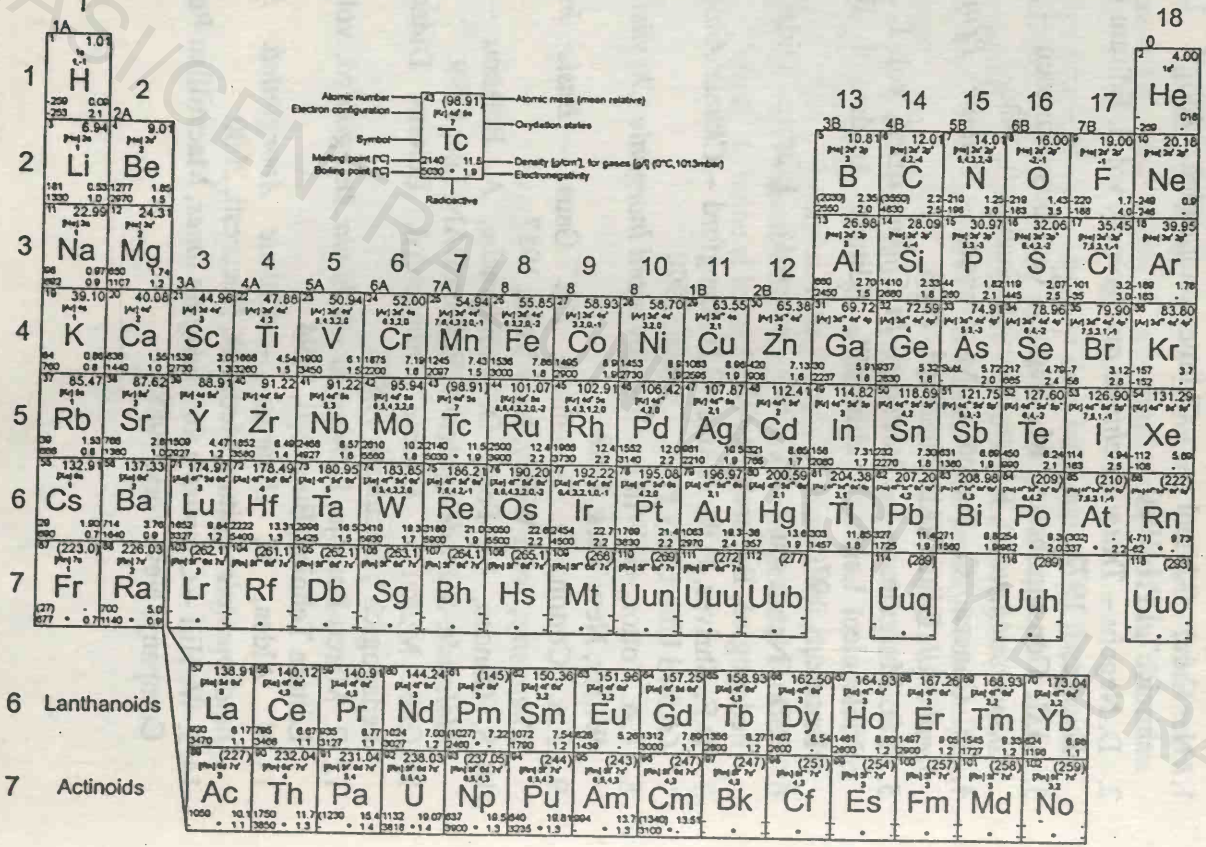
BIBLIOGRAFIE

1. N. Calu, O.Vicol – „Chimie anorganică. Atomi. Legături chimice", I.P.I, 1980
2. D. Negoiu – *Tratat de chimie anorganică*, vol. I, Editura tehnică, Bucureşti, 1972
3. G.C. Constantinescu, M. Negoiu, C. Constantinescu – *Chimie anorganică*, vol. I, Editura Tehnică, Bucureşti, 1986
4. D. Oancea, C. Podină, A.M. Oancea – *Chimie. Principii şi aplicaţii*, Editura All, Bucureşti, 1998
5. I.G. Murgulescu – *Introducere în Chimia fizică*, vol. I, „Atomi. Molecule. Legătură chimică", Editura Academiei Române, Bucureşti, 1976
6. C.D. Nenițescu – *Chimie generală*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972
7. D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford – *Chimie Anorganică*, Oxford University Press, Oxford, 1990
8. F.A. Cotton, G. Wilkinson – *Advanced Inorganic Chemistry*, John Willey, New York, 1988
9. F.A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus – *Basic Inorganic Chemistry*, John Willey, New York, 1987
10. S. Oancea, N. Foca, D. Condurache, A. Băleanu – *Atomi. Molecule. Stări de agregare*, Editura DAN, Iaşi, 1999
11. Ghe. Marcu – *Chimie Anorganică*, Editura Didactică şi Pedagogică", Bucureşti, 1981
12. R. Marcu-Pomoje, L. Magyar – *Chimia Anorganică*, vol. I şi II, Editura Tehnică, Bucureşti, 1994
13. V. Aldea, V. Uivaroşi – *Chimie Anorganică. Principii fundamentale*, Editura Medicală, Bucureşti, 2000
14. J. W. Hill – *Chemistry for changing times*, Macmilllan Publishing Company, New York, 1988

B.C.U. „M. EMINESCU" IAȘI

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Periodic table of elements



BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cartea se adresează în special studenților de la secțiile Biochimie tehnologică, Chimie, Chimie-Fizică, dar și specialiștilor din acest domeniu. Materialul conține aspecte generale ale chimiei anorganice, fiind o introducere în acest domeniu prin problematica abordată. Sunt prezentate aspecte cu privire la structura atomului, noțiuni despre sistemul periodic, aspecte ale legăturii chimice, interacțiunile intermoleculare, probleme privind reacțiile chimice, precum și circuitul unor elemente în natură.

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ISBN 973-8243-35-1

82000